

SÉRIE A, N° 903

N° D'ORDRE :

1720

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**M. A. DAMIENS**

---

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — RECHERCHES SUR LE TELLURE ET SES DÉRIVÉS  
HALOGÉNÉS

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

---

Soutenues le 13 Juin 1922 devant la Commission d'Examen.

MM. LE CHATELIER *Président.*

URBAIN

JEAN PERRIN

} *Examineurs.*

---

PARIS

SOCIÉTÉ GÉNÉRALE D'IMPRIMERIE ET D'ÉDITION

17, RUE CASSETTE, 17

—  
1922



SÉRIE A, N° 903

N° D'ORDRE :

1720

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**M. A. DAMIENS**

- 1<sup>re</sup> THÈSE. — RECHERCHES SUR LE TELLURE ET SES DÉRIVÉS  
HALOGÉNÉS
- 2<sup>e</sup> THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 13 Juin 1922 devant la Commission d'Examen.

MM. LE CHATELIER *Président.*

URBAIN

JEAN PERRIN

*Examineurs.*



PARIS

SOCIÉTÉ GÉNÉRALE D'IMPRIMERIE ET D'ÉDITION

17, RUE CASSETTE, 17

1922

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

*Doyen.* . . . . . MOLLIARD, *Professeur.* Physiologie végétale.

*Doyen honoraire.* . . . . P. APPELL.

*Professeurs honoraires.* { P. PUISEUX.  
VÉLAIN.  
BOUSSINESQ.  
BOUTY.

|                                   |                                               |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------|
| E. PICARD. . . . .                | Analyse supérieure et algèbre supérieure      |
| Gaston BONNIER. . . . .           | Botanique.                                    |
| KÖENIGS. . . . .                  | Mécanique physique et expérimentale.          |
| GOURSAT. . . . .                  | Calcul différentiel et calcul intégral.       |
| HALLER. . . . .                   | Chimie organique.                             |
| JOANNIS. . . . .                  | Chimie (Enseignement P. C. N.).               |
| JANET. . . . .                    | Electrotechnique générale.                    |
| WALLERANT. . . . .                | Minéralogie.                                  |
| ANDOYER. . . . .                  | Astronomie.                                   |
| PAINLEVÉ. . . . .                 | Mécanique analytique et mécanique céleste.    |
| HAUG. . . . .                     | Géologie.                                     |
| H. LE CHATELIER. . . . .          | Chimie générale.                              |
| Gabriel BERTRAND. . . . .         | Chimie biologique.                            |
| M <sup>me</sup> P. CURIE. . . . . | Physique générale et radioactivité.           |
| CAULLERY. . . . .                 | Zoologie (Evolution des êtres organisés).     |
| C. CHABRIÉ. . . . .               | Chimie appliquée.                             |
| G. URBAIN. . . . .                | Chimie minérale.                              |
| Emile BOREL. . . . .              | Calcul des probabilités et Phys. mathémat.    |
| MARCHIS. . . . .                  | Aviation.                                     |
| Jean PERRIN. . . . .              | Chimie physique.                              |
| G. PRUVOT. . . . .                | Anatomie et physiologie comparées.            |
| ABRAHAM. . . . .                  | Physique.                                     |
| CARTAN. . . . .                   | Mécanique rationnelle.                        |
| Cl. GUICHARD. . . . .             | Géométrie supérieure.                         |
| LAPICQUE. . . . .                 | Physiologie.                                  |
| GENTIL. . . . .                   | Géographie physique.                          |
| VESSIOT. . . . .                  | Théorie des groupes et calcul des variations. |
| COTTON. . . . .                   | Physique générale.                            |
| DRACH. . . . .                    | Application de l'analyse à la géométrie.      |
| C. FABRY. . . . .                 | Physique.                                     |
| Charles PÉREZ. . . . .            | Zoologie.                                     |
| LÉON BERTRAND. . . . .            | Géologie appliquée et géologie régionale.     |
| DANGEARD. . . . .                 | Botanique (Enseignement P. C. N.)             |
| LESPIEAU. . . . .                 | Théories chimiques.                           |
| LEDUC. . . . .                    | Physique théorique et physique céleste.       |
| MONTEL. . . . .                   | Mathématiques générales.                      |
| MAURAIN. . . . .                  | Physique du globe.                            |

*Professeurs.* . . . . .

|                       |                                         |
|-----------------------|-----------------------------------------|
| HÉROUARD. . . . .     | Zoologie.                               |
| Rémy PERRIER. . . . . | Zoologie (Enseignement P. C. N.).       |
| SAGNAC. . . . .       | Physique théorique et physique céleste. |
| RABAUD. . . . .       | Biologie expérimentale.                 |
| PORTIER. . . . .      | Physiologie.                            |
| BLAISE. . . . .       | Chimie organique.                       |
| PÉCHARD. . . . .      | Chimie (Enseignement P. C. N.).         |
| AUGER. . . . .        | Chimie analytique.                      |
| M. GUICHARD. . . . .  | Chimie minérale.                        |
| GUILLET. . . . .      | Physique.                               |

*Secrétaire.* . . . . . Daniel TOMBECK.

A

**MONSIEUR PAUL LEBEAU**

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE PHARMACIE

Témoignage de profonde gratitude  
et de respectueux dévouement.



# PREMIÈRE THÈSE

---

## RECHERCHES SUR LE TELLURE

ET

## SES DÉRIVÉS HALOGÈNÉS

---

### INTRODUCTION

---

Le tellure a suscité de nombreuses recherches au cours de ces dernières années. L'attention des chimistes s'est surtout portée sur la détermination de son poids atomique, dont la valeur admise jusqu'à ce jour donne au tellure une place à part dans la classification de Mendéleieff. Le poids atomique du tellure étant plus élevé que celui de l'iode, ces deux éléments se trouvent intervertis, et, pour cette raison on a pensé que le tellure actuellement connu pourrait être un mélange de deux éléments différents.

Les études faites sur le tellure ont été dirigées de façon à en réaliser, si c'était possible, le dédoublement.

Les auteurs ont employé les méthodes utilisables dans un tel but et reposant sur des fractionnements par précipitations, cristallisations, distillations, décompositions, etc. Les plus récentes recherches de cet ordre n'ont permis de réaliser aucun dédoublement d'où il faut conclure, ou bien que le tellure est homogène, ou bien que les méthodes employées ont manqué d'efficacité (1).

Au cours de ces travaux poursuivis pour un objet bien déterminé,

---

(1) On admet aujourd'hui que l'inversion des poids atomiques de l'iode et du tellure est due à l'existence d'isotopes de ces éléments. Or, d'après Aston, l'iode ne présente pas d'isotopes; c'est donc le tellure qui doit être un mélange. Les essais d'Aston pour le démontrer par l'examen des spectres de rayons positifs ont échoué jusqu'ici. (*Isotopes*, p. 77-78. Londres, 1922.)

on ne peut pas dire que la chimie du tellure ait fait des progrès marqués. Les composés sur lesquels ont surtout porté les recherches sont l'hydruure, les oxydes, les chlorures, bromures et iodures, et bien peu de faits nouveaux ont été apportés à la connaissance de ces corps.

Il est assez frappant que l'on ait opéré des précipitations fractionnées et d'autres phénomènes limités, sans chercher à en saisir préalablement le mécanisme. La connaissance aujourd'hui très avancée des phénomènes d'équilibre chimique et de leurs lois devait cependant fournir un guide précieux dans des études comme celles auxquelles nous faisons allusion ici.

Reprenant le problème par ce côté jusqu'ici peu exploré nous avons donc entrepris l'étude de quelques composés du tellure présentant des particularités au point de vue des phénomènes d'équilibre. Nous avons pensé que les observations faites seraient peut-être utiles pour guider de nouvelles recherches sur sa purification, et éventuellement sur sa complexité présumée.

Notre travail a porté sur les iodures, bromures et chlorures de tellure. Accessoirement, nous avons été conduit à reprendre l'étude de l'allotropie de l'élément, qui nous parut confuse dans l'ensemble, à laquelle on a voulu appliquer une théorie nouvelle de l'allotropie, dite dynamique, théorie à laquelle nous cherchions une infirmation ou une confirmation qui aurait pu présenter un intérêt plus général.

Nous diviserons notre travail en deux parties comportant six chapitres :

## I. — Le Tellure

- 1° Préparation et dosage
- 2° Contribution à l'étude de l'allotropie

## II. — Les sels halogénés du tellure

- 3° Iodures
- 4° Bromures
- 5° Chlorures
- 6° Etude analytique de la vaporisation.

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de M. le Professeur P. Lebeau, à la Faculté de Pharmacie de Paris. Nous sommes heureux de pouvoir exprimer ici à notre cher Maître, qui nous a initié à la recherche scientifique, notre profonde gratitude pour les bienveillants et précieux conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

Nous assurons aussi M. H. Le Chatelier de notre sincère reconnaissance pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à nos travaux, et pour le grand honneur qu'il nous a fait en acceptant la présidence de cette thèse.

Nous remercions enfin très vivement M. de Gramont d'avoir bien voulu s'intéresser à l'étude spectrale de nos produits et nous apporter l'appui de sa grande compétence pour suivre nos purifications.

---



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41551419\\_0025](https://archive.org/details/IA41551419_0025)

## PREMIÈRE PARTIE

---

### CHAPITRE I

#### PRÉPARATION DU TELLURE PUR

Nous avons utilisé comme matière première de notre étude différents échantillons de tellure, que M. le Professeur Lebeau a bien voulu mettre à notre disposition.

Les impuretés qui accompagnaient le tellure et que l'analyse chimique a permis de déceler facilement étaient : le soufre, le sélénium, le plomb, le fer et le cuivre. L'analyse spectrale a mis en outre en évidence de l'argent.

Différentes méthodes ont été proposées pour l'extraction et la purification du tellure. Il semble toutefois que cet élément n'a été que rarement obtenu dans un état de pureté absolue. M. de Gramont (1), en effet, a fait remarquer que, en appliquant sa méthode d'analyse spectrale, basée sur l'observation des raies ultimes, a de nombreux échantillons de tellure ou de composés telluriques considérés comme très purs, il a toujours constaté la présence du cuivre, et, dans certains cas, celle de l'or, de l'argent, du plomb et du thallium.

Cette conclusion est de la plus grande importance, car, au point de vue des rapports atomiques, les impuretés du tellure doivent tout particulièrement attirer l'attention.

Il nous a donc paru intéressant, pour commencer une étude sur le tellure et ses composés, d'étudier une méthode sûre et précise

---

(1) DE GRAMONT. — *J. Chimie physique*, 14, 336, 1916.

de purification. Voici le mode opératoire que nous avons adopté pour la séparation des impuretés.

Le produit d'origine est traité par l'eau régale. Le soufre donne de l'acide sulfurique, les autres éléments des chlorures. On filtre. On évapore, puis le résidu est repris par l'acide chlorhydrique concentré; on évapore de nouveau et l'on répète trois fois cette opération qui a pour but de chasser l'acide nitrique.

La solution, diluée, est soumise à l'action d'un courant de gaz sulfureux. Le tellure précipite, entraînant des *traces de métaux lourds et de sélénium*. On le sépare par filtration et on le lave complètement. On le sèche dans le vide, sur l'acide sulfurique.

On traite le précipité de tellure par l'acide sulfurique à 200° — 250° environ dans une capsule de quartz. Après évaporation de l'acide en excès, le résidu est constitué par du sulfate basique de tellure; le sélénium donne aussi un sulfate. On calcine à 400° environ pendant plusieurs heures. Le sulfate de sélénium instable se dissocie en anhydride sulfurique et oxyde de sélénium volatils, et il disparaît complètement du mélange en réaction. Cette méthode de séparation du sélénium est due à Metzner.

Le sulfate de tellure restant est calciné au rouge, température où il se dissocie. On l'y maintient assez longtemps pour avoir de l'oxyde  $\text{TeO}_2$ , entièrement débarrassé d'acide sulfurique, et que l'on fond. Cet oxyde est dissous dans l'acide chlorhydrique concentré, la solution est filtrée, et on y fait passer un courant d'anhydride sulfureux. Le tellure se précipite. On le lave avec soin, on le sèche, on le distille dans l'hydrogène pur et sec, opération qui est répétée deux fois.

Nous réalisons ces distillations dans un long tube de quartz de 2 c/m de diamètre, chauffé sur une grille à analyse. La matière à distiller est placée dans une nacelle de porcelaine, ou mieux de quartz, certaines porcelaines étant réduites par le tellure fondu. En opérant ainsi, l'opération est assez rapide, et la substance distillée se dépose sur les parties moins chaudes du tube, formant finalement par fusion, puis refroidissement, des baguettes brillantes.

L'hydrogène utilisé est préparé par l'action de l'acide sulfurique pur sur du zinc pur, exempt de fer et d'arsenic, préalablement essayé à l'appareil de Marsh. L'attaque est amorcée par du chlorure de platine ou du sulfate de cuivre. Le gaz produit est lavé

dans une solution de nitrate d'argent, dans de l'acide sulfurique concentré, et finalement séché sur la potasse.

Les opérations précédentes ont été appliquées à plusieurs masses de produits telluriques, mélanges de tellure, d'oxydes et de différents sels. Dans un cas par exemple, nous avons opéré sur 275 gr. de produit initial, constitué par du tellure impur, très cuivreux, du sulfure et du sulfate de tellure, et de l'acide tellurique. Après la deuxième précipitation par l'anhydride sulfureux, nous avons obtenu 250 gr. de tellure précipité et, après la deuxième distillation 245 gr. de tellure distillé. La différence de 5 gr. dans cette dernière opération correspond à de très petites quantités de substances qui sont souillées au cours des opérations et considérées comme résidu à retraiter, et aussi aux résidus de distillation restant dans la nacelle après les distillations, et qui s'élevaient dans cette opération à 0 gr 60. Nous y avons décelé une forte proportion de tellure, du fer et du cuivre.

Les opérations de distillation étant arrêtées toutes les douze heures, la quantité distillée dans ce temps est de 40 à 50 grammes.

Le tellure obtenu se présente en baguettes moulées sur le fond du tube, et en petites boules qui se sont déposées à la partie supérieure moins fortement chauffée. On trouve aussi des faisceaux de belles aiguilles cristallisées, peu nombreuses, qui se forment aux endroits où le tube de porcelaine pénètre dans la grille et en sort.

Dans tous les cas, le tellure est brillant, parfaitement cristallisé, à éclat métallique. Les baguettes sont cassantes, se clivent très facilement, caractère déjà observé par Berzélius et les auteurs qui lui ont succédé.

Pour éprouver la pureté du tellure ainsi préparé, nous avons pulvérisé la masse de la seconde distillation et en avons formé un ensemble homogène. L'analyse chimique ne nous a permis d'y déceler aucun élément étranger.

*Tellure très pur.* — Nous avons alors pu soumettre au spectroscopie le produit précédent, et nous sommes heureux d'adresser à M. de Gramont nos plus vifs remerciements pour avoir bien voulu diriger ces examens faits dans son laboratoire, ce qui leur donnait une valeur toute particulière.

On a pu ainsi constater que le tellure précédent présente les

raies ultimes du cuivre et de l'argent. Cette observation nous a conduit à éliminer ces traces de matières étrangères.

Plusieurs auteurs ont déjà poursuivi le même but.

Ditte (1) distille dans l'hydrogène à  $600^{\circ}$ , dans des tubes disposés verticalement. Le rendement est après 48 heures de  $1/8^{\circ}$ , c'est-à-dire très faible. Ce résultat a été confirmé par M. Metzner (2). Le produit obtenu en très belles aiguilles est considéré par ce dernier auteur comme « le tellure le plus pur qu'on puisse préparer ». Il n'a pas été fait d'examen spectral.

Schüller (3) a remarqué que le tellure sublimé dans le vide laisse un résidu renfermant de l'argent, du cuivre et de l'or. Il n'a pas étudié le produit distillé. Plus tard, Kahlbaum, Roth et Siedler (4) d'une part, Köthner d'autre part, ont utilisé cette méthode pour séparer le cuivre et l'argent, et ils ont donné à l'appui de leurs conclusions des spectrogrammes. Les spectres étudiés sont des spectres d'arc, c'est-à-dire très complexes et comportant un très grand nombre de raies.

Kahlbaum, Roth et Siedler ont constaté que la distillation dans le vide faisait disparaître 46 lignes du spectre, mais ils n'ont pas identifié celles qui subsistaient. Il est facile de voir sur les figures publiées la présence de deux raies ultimes du cuivre, très atténuées il est vrai (3274 et 3247,5) et celles de l'argent (3280,7 et 3383), même pour le produit distillé deux fois. La température et la durée du chauffage ne sont pas définies.

Köthner (5), à la suite d'expériences plus précises, a été plus heureux. Sur les spectrogrammes publiés pour le produit le plus pur, quoiqu'il s'agisse encore de spectres d'arc assez complexes, les raies ultimes précédentes du cuivre n'apparaissent pas sensiblement, celles de l'argent sont douteuses. Cet auteur opère dans un tube de verre peu fusible, étroit et à parois épaisses, sous une pression de 9 — 10 m/m, en faisant filtrer les vapeurs à travers une série de tampons d'amianté calcinée, destinés à empêcher le déplacement du tellure déjà distillé et fondu. Il part de tellure pulvérulent provenant d'une précipitation par réduction; contenant

---

(1) DITTE, *Ann. Sc. Ec. Norm.* (2), 1, 293, 1870.

(2) METZNER, *Thèse Sciences*, p. 79, 1898.

(3) SCHÜLLER, *Ann. der Physik. u. Ch.*, 18, 317, 1883.

(4) KAHLBAUM, ROTH ET SIEDLER, *Z. an. Ch.* 29, 177, 1901.

(5) KÖTHNER, *Lieb Ann.*, 319, 24, 1901.

par conséquent de l'oxyde, ce qui n'est pas recommandable, des traces de celui-ci pouvant distiller dans le vide avec le tellure. De plus, le contact prolongé, « à la température du rouge clair », du tellure liquide et de l'amiante, peut n'être pas sans inconvénient, le produit attaquant nettement dans ces conditions certains silicates, entre autres la porcelaine. Dans les spectres donnés par Köthner il n'apparaît cependant aucune raie du silicium ni du magnésium.

D'autres auteurs ont purifié le tellure par distillation dans le vide, mais sans étudier par le spectre la pureté du produit obtenu : Gutbier (1), Gallo (2), Pellini (3).

Pour étudier méthodiquement la purification complète du tellure, nous sommes parti du produit distillé dans l'hydrogène et dont il a été fait mention. Sur une masse homogène, nous avons prélevé six portions égales qui ont été soumises chacune à un procédé spécial de purification, deux par précipitation, quatre par distillation. Nous donnons ci-dessous les résultats obtenus dans l'étude des spectres d'étincelles (avec self-induction), obtenus selon la technique de M. de Gramont.

Après chaque traitement, chaque fraction est dissoute dans l'eau régale. Le tellure est précipité par  $\text{SO}^2$ , lavé, séché et fondu dans le vide en minces baguettes pouvant servir d'électrodes.

|                                                                                   | Cuivre et argent    |                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|
|                                                                                   | Têtes               | Queues              |
|                                                                                   | A                   | B                   |
| 1. Précipitation de tellure par $\text{SO}^2$ dans la solution chlorhydrique..... | Présence            | Présence            |
| 2. Précipitation d'oxyde par addition d'eau à une solution chlorhydrique.....     | Présence            | Présence            |
| 3. Distillation de sous-bromure à $200^\circ$ dans le vide.....                   | Présence<br>Cu seul | Présence<br>Cu seul |
| 4. Distillation de tellure à $500^\circ$ dans le vide en tube de quartz.....      | Absence             | Absence             |
| 5. Distillation de tellure dans l'hydrogène.....                                  | Présence            | Présence            |
| 6. Distillation de l'oxyde $\text{TeO}^2$ .....                                   | Pas de résultat     |                     |

(1) GUTBIER. *Lieb. Ann.*, 342, 266, 1905.

(2) GALLO. *Rend. Acc. Linc.* (5) 14 (1) 23, 1905.

(3) PELLINI. *Ber.* 34 (3) 3807, 1901.

La distillation de l'oxyde ne se fait qu'à une température très élevée, vers  $800^{\circ}$  et, à cette température, le quartz est attaqué par l'oxyde fondu; le procédé est donc impraticable.

Nous donnons à titre d'exemple quelques-uns des spectres montrant les résultats ci-dessus. Parallèlement sont donnés les spectres de quelques métaux pouvant entrer comme impuretés dans le tellure (Sb, Bi, Ag, Tl, Pb, Cu (1). L'or recherché par la même méthode n'a pas non plus été caractérisé.

Les clichés 1 et 2 ont été obtenus avec un spectrographe à deux prismes en crown uviol, translucide jusque  $\lambda$  3170. Le cliché 3 a été obtenu avec un spectrographe à un prisme en quartz: le spectre présenté ici s'étend jusque  $\lambda$  2200.

Voici les caractéristiques des clichés relatifs au tellure :

| Cliché n° | Spectre n° | Produit | Impuretés mises en évidence |
|-----------|------------|---------|-----------------------------|
| 1         | 3          | 1. B    | Ag Cu                       |
| 1         | 4          | 5. A    | Ag Cu                       |
| 2 — 3     | 4          | 3. B    | Cu                          |
| 2 — 3     | 5          | 4. A    | néant                       |

Une seule méthode a donné des résultats satisfaisants: distillation du tellure, dans le vide de la trompe à mercure, en tube et nacelle de quartz et dans un four chauffé un peu au-dessous de

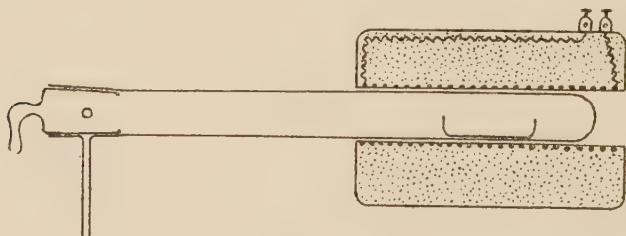


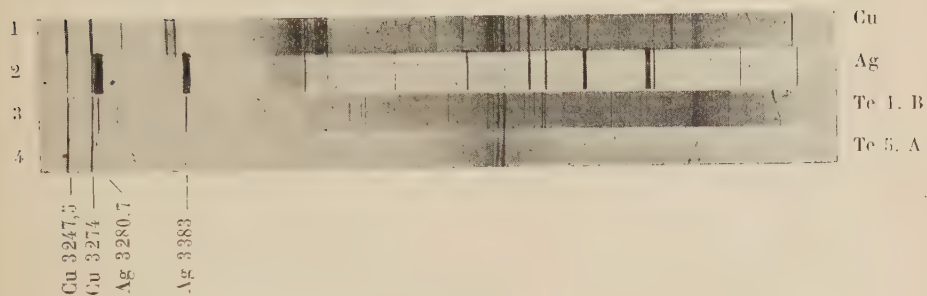
Fig. 1.

$500^{\circ}$ . Krafft et Merz (2) ayant montré que le tellure bout dans le vide à  $478^{\circ}$ , il ne peut qu'être nuisible de chauffer à une température très supérieure, comme le fait Köthner.

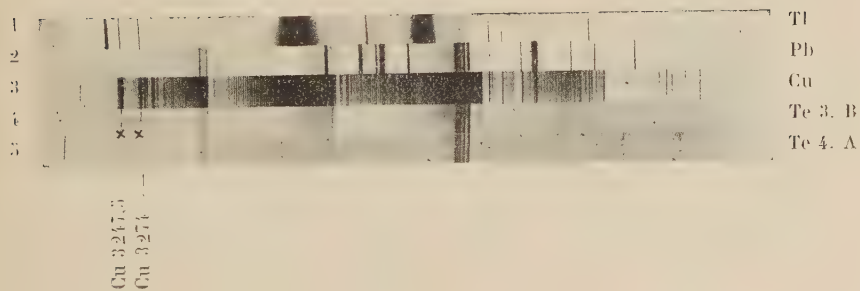
(1) Il est intéressant de noter la présence constante du cuivre dans les échantillons de ces métaux.

(2) KRAFFT et MERZ. *Ber.* 36, 4344, 1903.

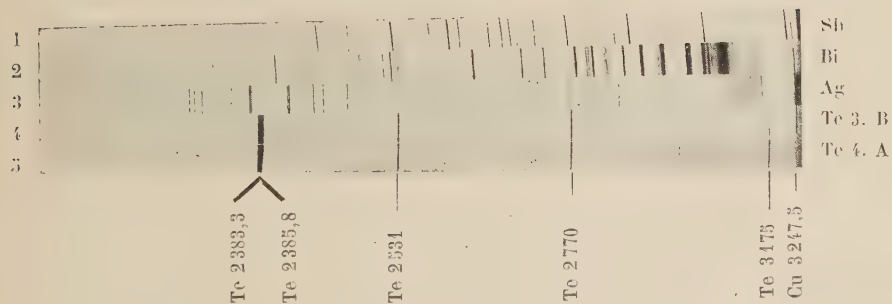
Cliché n° 1.



Cliché n° 2.



Cliché n° 3.



Nous donnons ci-contre la figure de l'appareil que nous utilisons.

La distillation est rapide et la séparation des impuretés est rigoureuse dans une seule opération.

La distillation dans l'hydrogène préconisée par Ditte n'est pas aussi efficace que la distillation dans le vide : l'argent et le cuivre distillent à l'état de traces (produit 5. A). La température nécessaire ( $600^{\circ}$ ) est en effet supérieure à celle où l'on peut distiller dans le vide ( $< 500^{\circ}$ ) ; l'affirmation apportée par Ditte, reprise par Metzner, que la distillation du tellure dans l'hydrogène est une « volatilisation apparente », favorisée par la formation de l'hydrure endothermique qui se décompose dans les parties froides de l'appareil, ne doit pas être retenue.

A  $600^{\circ}$  le tellure est en effet volatil par lui-même.

En résumé, le procédé suivi par nous pour obtenir le tellure pur a comporté les opérations successives suivantes :

| Traitement                                                                                                                               | Produit éliminé      |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| Transformation en chlorure par l'eau régale, élimination de l'acide nitrique.....                                                        | S                    |
| Précipitation du tellure par $\text{SO}_2$ , transformation en sulfate puis en oxyde par calcination....                                 | Se                   |
| Dissolution de l'oxyde dans l'acide chlorhydrique, précipitation du tellure par $\text{SO}_2$ , deux distillations dans l'hydrogène..... | $\text{TeO}_2$ Fe Pb |
| Distillation dans le vide.....                                                                                                           | Cu Ag                |

---

## DOSAGE DU TELLURE

---

Au cours de notre travail, nous aurons souvent à réaliser le dosage du tellure. Nous employons toujours la méthode gravimétrique, par pesée à l'état de sulfate basique  $2 \text{TeO}^2 \cdot \text{SO}^3$ . Voici le mode opératoire très simple :

Au tellure finement pulvérisé, ou au produit dans lequel on veut doser le tellure, et qui est placé dans un creuset de platine, on ajoute de l'acide sulfurique en excès. On chauffe jusqu'à commencement de fumées blanches et l'on chasse l'excès d'acide. D'après Metzner, le sulfate basique est très stable jusqu'à  $450^\circ$ . Il n'est pas hygroscopique, et, pour cette raison, il peut être facilement pesé.

Nous avons constaté que la température de  $450^\circ$  donnée comme correspondant au début de la dissociation n'est pas exacte. Bien avant cette température, ce corps perd de l'anhydride sulfurique, comme le montrent les chiffres suivants :

| Poids traité         | Température | Durée de chauffe | Perte observée       | Perte approximative à l'heure |
|----------------------|-------------|------------------|----------------------|-------------------------------|
| 0 <sup>gr</sup> 3968 | 320°        | 24 h.            | 0 <sup>gr</sup> 0002 | 0 <sup>gr</sup> 00001         |
|                      |             | 23 h.            | 0, 0001              | 0, 000005                     |
|                      | 380°        | 48 h.            | 0, 0034              | 0, 0002                       |
|                      |             | 24 h.            | 0, 0052              | 0, 0002                       |
|                      |             | 23 h.            | 0, 0046              | 0, 0002                       |
|                      | 390°-400°   | 21 h.            | 0, 0073              | 0, 00035                      |
|                      |             |                  |                      |                               |

Au-dessus de  $400^\circ$ , la dissociation s'accélère notablement, et, à  $490^\circ$  —  $500^\circ$ , on arrive, en 16 heures, à enlever la presque totalité de l'anhydride sulfurique, et, en 48 heures à son élimination complète et à la transformation théorique en oxyde.

Les déterminations précédentes ont été faites dans des fours électriques montés en série, et les températures ont été prises compa-

rativement avec une pince thermo-électrique et avec des thermomètres Baudin. Après des marches de 24 heures, les fours étant réglés, la température n'y variait pas de plus de 3 à 4 degrés.

La conclusion de nos essais, c'est que le sulfate basique peut être chauffé jusqu'à 250°-300° sans subir de décomposition sensible. Le sens du phénomène restant le même, il est probable qu'il n'y a dans les mesures de Metzner qu'une erreur d'appréciation des températures.

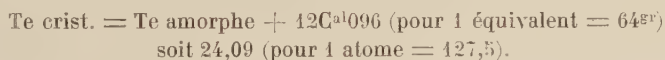
---

## CHAPITRE II

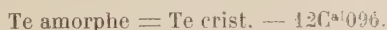
### CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ALLOTROPIE DU TELLURE

Les propriétés physiques du tellure ont été étudiées par de nombreux auteurs, et il semblerait, de l'ensemble des recherches faites, que cet élément soit polymorphe. Toutefois, l'allotropie du tellure reste problématique. Il est difficile de rapprocher, en vue d'une conclusion certaine, les faits observés par des méthodes différentes, et parfois à partir de produits d'une pureté non définie.

Rammelsberg (1) a distingué le tellure amorphe et le tellure cristallisé, par leurs densités. Berthelot et Fabre (2) arrivent à la même conclusion en étudiant la chaleur de saturation par le brome de produits obtenus dans des conditions différentes. Ils admettent sans le démontrer un point de transformation entre les deux variétés, la formation du tellure cristallisé à partir du tellure amorphe « absorbant » 12 Cal. 096. Ils écrivent l'équation de réaction suivante :



Nous pouvons signaler que le sens de cet effet thermique est assez particulier, la transformation d'un corps amorphe en cristallisé étant au contraire en général exothermique. On peut remarquer d'ailleurs que la transformation ne s'observe jamais dans le sens de l'équation précédente, qui doit être inversée pour répondre aux faits observés réellement :



Cette inversion met davantage en évidence l'anomalie présen-

---

(1) RAMMELSBERG. *Monasth. Ak. W. Berl.*, 381, 1875.

(2) BERTHELOT et FABRE. *Ann. Ch. Phys.* (6) 14. 92. 1885.

tée par le sens de l'effet thermique, anomalie très bien comprise par les auteurs qui ont cherché à l'expliquer. Ils supposent que cet effet thermique, variable avec la température, peut changer de signe à température élevée. Il faudrait pour cela que la différence des chaleurs spécifiques des deux variétés varie beaucoup à haute température. Or, ils ont trouvé (1) que cette différence est invariable jusque 100°.

### Tellure cristallisé.

Après Matthiessen (2), Exner (3), Adams (4), Lenher et Morgan (5), Guntz et Broniewski (6) ont récemment étudié la résistance électrique du tellure cristallisé. Ils concluent que les variations anormales de la résistance en fonction de la température sont dues à une séparation de cristaux et non à une modification métalloïdique. Toutefois, une discontinuité de la courbe, vers 380°, pourrait correspondre « à un changement de structure ».

W. Hakens (7) a conclu, de l'étude des propriétés thermo-électriques du tellure cristallisé à l'existence de deux variétés se transformant par voie réversible à 354°.

#### POINT DE FUSION ET POINT DE TRANSFORMATION

En ce qui concerne le point de fusion du tellure pur, voici les chiffres recueillis par Landolt (8) :

| Auteurs        | Point de fusion |
|----------------|-----------------|
| Carnelley      | 452°-453°       |
| Fay et Gillson | 446°            |
| Pélabon        | 452°            |
| Bilz           | 453°            |
| Chikashigé     | 438°            |
| Kabayashi      | 437°            |

En outre, Jaeger et Menke (9) ont donné 452°5 ; Matthey (10)

- (1) BERTHELOT et FABRE. *Ann. Ch. Phys.* (6) 14. 101. 1888.  
 (2) MATTHIESSEN. *Pogg. Ann.* 103. 428. 1858. — 115. 353. 1862.  
 (3) EXNER. *Pogg. Ann.* 158. 646. 1876.  
 (4) ADAMS. *Pogg. Ann.* 159. 629. 1876.  
 (5) LEHNER et L. MORGAN. *J. Amer. Chem. Soc.* 22. 28. 1900.  
 (6) GUNTZ et BRONIEWSKI. *J. Ch. Phys.* 7. 481. 1909.  
 (7) W. HAKENS. *Ber. phys. Ges.* 12. 229. 1910.  
 (8) LANDOLT. 203. 1912.  
 (9) JAEGER et MENKE. *Z. an. Ch.* 75. 256. 1912.  
 (10) MATTHEY. *Proc. Roy. Soc. (A)* 68. 161. 1961.

450°, le U. S. Bureau of Standards (1) 452°. Enfin, Toeppler (2), employant un produit sur la pureté duquel il n'a pas donné de détail, a observé par refroidissement du tellure fondu le point de solidification à 420°, chiffre très différent des précédents.

Si le tellure est polymorphe, l'étude systématique de sa fusibilité et de son refroidissement doit fournir des indications.

Nous l'avons donc reprise. Dans ce but, nous avons d'abord eu recours à l'analyse thermique, et à la détermination précise de la courbe d'échauffement, de fusion et de refroidissement. Nous nous sommes servi d'un appareil à enregistrement photographique des courbes, dont le galvanomètre était shunté de façon que la largeur de la plaque corresponde à l'intervalle de température de 0° à 550°. La pince employée était une pince platine-platine rhodié. Le chauffage était obtenu électriquement. Le dispositif de mesure des températures a été gradué à l'aide des points fixes suivants :

|                                          |      |
|------------------------------------------|------|
| Point de fusion de l'eau.....            | 0°   |
| — d'ébullition de l'eau .....            | 100° |
| — de fusion du nitrate de potassium..... | 339° |
| — de fusion du zinc .....                | 419° |

Les points singuliers découverts par l'enregistrement photographique ont été vérifiés par deux thermomètres Baudin spéciaux, gradués de 0° à 460°, employés l'un après l'autre pour parfaire les déterminations.

Le tellure étant très oxydable à chaud, il fallait le protéger contre l'action de l'oxygène de l'air au cours de ces chauffes. Nous avons opéré dans le vide. Nous avons employé dans ce but des petits appareils de verre construits spécialement, comme le montre la figure jointe, et assez semblables à un vase de Dewar-d'Arsonval. Ils sont composés d'un tube de verre de 30 m/m de diamètre et 80 m/m de hauteur, fermé à ses deux extrémités, et portant à sa partie supérieure par une soudure intérieure un tube T de 6 m/m de diamètre, dont l'extrémité arrive à 10 m/m de son fond. C'est dans ce petit tube que l'on place la pince ou le thermomètre. Sur le côté de l'appareil se trouve soudé un tube T' faisant un coude.

(1) U. S. Bureau of Standards. Circular n° 35. 1918.

(2) TEPPLER. *Wied Ann.* 53. 343. 363. 1894.

On introduit dans l'appareil disposé comme sur la figure la substance grossièrement pulvérisée, on fait le vide à la trompe à mercure, et l'on scelle à la lampe en S. On a pris soin d'employer assez de substance pour que le réservoir d'un thermomètre soit bien entouré sur toute sa hauteur. Pour les dimensions que nous avons indiquées, il faut 100 gr. de tellure.

L'appareil de verre vide a été chauffé dans un four électrique, pour rechercher les transformations possibles de quelque partie du

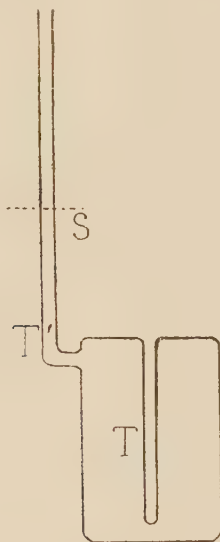


Fig. 3.

dispositif, à blanc. Les courbes d'échauffement et de refroidissement ont été régulières.

Dans les essais faits sur le tellure, l'échauffement et le refroidissement ont été très lents. Les paliers de fusion et de solidification ont duré environ 45 minutes. Dans ces conditions les courbes ont de même été parfaitement régulières entre la température ordinaire et la température de fusion. A aucun moment ne s'est manifesté un effet thermique sensible sur la courbe. La température de fusion que nous avons trouvée est  $453^{\circ}$ . Cette température se rapproche des déterminations antérieures les plus concordantes.

On sait d'autre part que certaines transformations allotropiques se manifestent imparfaitement quand le corps étudié est à

l'état de grande pureté. Certaines substances sont capables de jouer un rôle catalytique, en accélérant la vitesse de la transformation qui devient alors très manifeste.

Nous donnerons ultérieurement toute une série de courbes thermiques des systèmes que fournit le tellure avec les halogènes, chlore, brome, iode. En fait, le tellure se trouve sur ces courbes,

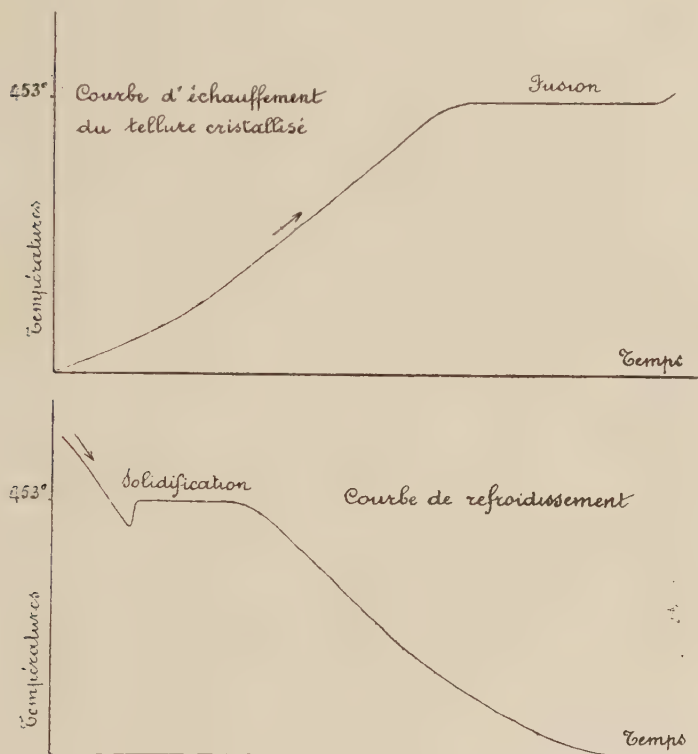


Fig. 4.

à l'état libre, en présence de proportions variables de ses dérivés halogénés : chlorure, bromure, iodure. Dans aucun cas, il n'a été observé sur les courbes un point singulier pouvant se rapporter à une modification du tellure cristallisé.

On peut donc considérer que le tellure cristallisé ne subit à l'échauffement ni au refroidissement, à l'abri de l'oxygène, aucune transformation comportant un effet thermique mesurable.

DENSITÉ. — De nombreuses déterminations de la densité du tellure ont été faites dans différentes conditions. Voici les chiffres trouvés :

|                                                         |               |
|---------------------------------------------------------|---------------|
| Tellure cristallisé : Mueller Von Reichenstein.....     | 6.343         |
| Klaproth.....                                           | 6.115         |
| Magnus.....                                             | 6.1379        |
| Berzélius (tellure distillé en régules) 6.2324 à 6.2578 |               |
| — (tellure distillé en gouttelettes).....               | 6.1305        |
| Rammelsberg (tellure cristallisé et pulvé-              |               |
| risé).....                                              | 6.38 à 6.42   |
| Spring (tellure ordinaire).....                         | 6.2322        |
| — le même comprimé.....                                 | 6.2549        |
| Klein et Morel (tellure fondu).....                     | 6.204 à 6.245 |
| Lenher et Morgan (tellure distillé dans H               |               |
| et pulvérisé).....                                      | 6.194 à 6.204 |
| Prwodnik (tellure fondu dans H).....                    | 6.2549        |
| Fay et Gillson.....                                     | 6.243         |
| Kahlbaum, Roth et Siedler (dist. vide et                |               |
| fondu).....                                             | 6.234 à 6.236 |
| Beljankin (tellure distillé dans H).....                | 6.338         |
| — (tellure d'oxydation d'un tellu-                      |               |
| rure).....                                              | 6.156         |
| ellure amorphe : Rammelsberg .....                      | 5.928         |
| Beljankin.....                                          | 6.015         |
| Cohen et Kröner.....                                    | 6.022 à 6.150 |

On voit que, pour le seul tellure cristallisé, la densité trouvée par divers auteurs est très variable. Il est bien difficile de tirer de cet ensemble de chiffres une précision sur la possibilité d'existence de variétés allotropiques.

L'étude de l'influence de la température sur la densité peut apporter d'utiles données. Dans cette voie, Beljankin a admis l'existence d'une variété nouvelle obtenue en chauffant à 430° des produits de densité 6.156 et 6.015. La densité deviendrait 6.064.

D'autre part, Cohen et Kröner (1) ont réalisé une importante étude, tendant à démontrer que le tellure est susceptible de présenter le phénomène d'allotropie dynamique, c'est-à-dire qu'il existerait deux variétés A et B, formant l'une en présence de

---

(1) COHEN et KRÖNER. *Z. ph. Ch.* 82. 587. 1913.

l'autre des équilibres à l'état de solutions solides, équilibres se déplaçant par variation de température et de façon réversible.

Pour se rendre compte de cette interprétation, ils ont chauffé à une même température ( $350^{\circ}$ ) et dans l'azote, des produits d'origine et de densités différentes. Si la théorie est exacte, toutes les densités doivent tendre vers une même valeur correspondant à l'équilibre à  $350^{\circ}$ . Voici l'expérience :

| Origine et nature<br>du produit                                                                  | Densité<br>avant<br>la chauffe | Après<br>3 jours<br>à $350^{\circ}$ | Après<br>2 semaines | Après<br>6 semaines |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|---------------------|---------------------|
| 1. Tellure fondu, refroidi<br>et pulvérisé (cristal-<br>lisé).....                               | 6.237                          | 6.231                               | 6.223               | 6.203               |
| 2. Tellure fondu, refroidi<br>et pulvérisé (cristal-<br>lisé).....                               | 6.222                          | "                                   | 6.225               | 6.203               |
| 3. Tellure amorphe (pp.<br>par $\text{SO}_2$ dans une so-<br>lution d'un sel de<br>tellure)..... | 6.450                          | 6.480                               | 6.200               | tube cassé          |
| 4. Tellure amorphe (pp.<br>par $\text{SO}_2$ dans une so-<br>lution d'un sel de<br>tellure)..... | 6.450                          | "                                   | 6.854               | "                   |

Les trois premières expériences ont bien tendu vers un même chiffre, les deux premières en diminuant, la troisième en s'accroissant; toutefois, la quatrième est discordante, car elle a dépassé ce chiffre d'une façon d'ailleurs considérable. Il eût été important de connaître la densité de la troisième après six semaines, pour savoir si, ayant atteint la valeur que Cohen considère comme la limite, elle ne l'aurait pas dépassée à son tour.

De plus, il est bon de faire remarquer que dans les expériences 3 et 4, il s'agit de la transformation du tellure amorphe en tellure cristallisé. Il est normal que la densité soit accrue par le fait même.

Mais Cohen et Kröner ont voulu démontrer la réversibilité du phénomène, indispensable pour justifier leur théorie. Des produits ayant été chauffés à  $370^{\circ}$  ont été portés à  $170^{\circ}$  pendant 4 semaines; leur densité a diminué dans les deux cas :

|            |       |
|------------|-------|
| 6,207..... | 6,194 |
| 6,280..... | 6,250 |

Aucune indication n'est fournie sur l'origine et la nature des deux produits ainsi traités. On se demande pourquoi, puisqu'ils ont été chauffés à  $370^{\circ}$ , leur densité est très notablement supérieure, pour l'un tout au moins, à la densité correspondant à l'équilibre à  $350^{\circ}$ , dans l'expérience précédente.

Toutes ces conclusions apparaissent très critiquables. Nous avons pensé qu'il serait utile de reprendre ce travail.

#### *Détermination de la densité*

Berzélius, et d'autres auteurs après lui, ont indiqué que la densité du tellure est très difficile à déterminer. Ce produit se solidifie avec une très forte contraction, et des cavités nombreuses se produisent dans sa masse et à sa surface. Voici des mesures que nous avons faites à  $0^{\circ}$  par la méthode classique du flacon (dans l'eau). Répétant deux fois l'opération sur les mêmes fragments, les chiffres trouvés sont assez variables :

6,17 et 6,23 pour un fragment,

6,12 et 6,265 pour un autre fragment,

6,23 et 6,35 pour des fragments différents d'un même produit.

Les variations sont considérables.

C'est après avoir fait ces expériences et d'autres du même ordre que nous avons eu connaissance de la méthode utilisée par MM. Le Chatelier et Bogitch (1) pour déterminer la densité de certaines matières solides. Ces auteurs déterminent le rapport  $P/V$  en introduisant un poids donné de matière dans un tube gradué renfermant un liquide mouillant facilement les corps solides (tétrachlorure de carbone, benzine ou essence minérale) et mesurant la variation de volume résultant de cette addition. La matière est concassée et l'on utilise les parties qui traversent le tamis 50. Les lectures de volume sont faites avec une lunette à réticule, avec une approximation de 0 c/c 01, chaque détermination portant sur environ 3 c/c 4 de substance solide.

Cette méthode, excellente dans de nombreux cas, ne s'est pas montrée suffisamment sensible dans le cas du tellure, probable-

---

(1) LE CHATELIER et BOGITCH. *Revue de Métallurgie*. 514. 1918.

ment à cause de l'irrégularité de la surface de certains grains et des cavités qu'elle peut porter. Nous nous sommes toutefois inspiré de son principe, en modifiant la technique de façon à pouvoir faire le vide sur le liquide dans lequel est immergé le corps solide. L'opération est conduite comme dans la méthode classique du flacon, le liquide étant le tétrachlorure de carbone. On ne cherche pas à réaliser exactement l'affleurement à un trait de jauge fixe : on mesure le volume entre ce trait de jauge et la surface libre du liquide, et l'on fait la correction utile.



Fig. 5.

Nous employons des tubes gradués par M. Baudin, sur notre demande, et portant 100 divisions pour 1 cent. cube, c'est-à-dire que chaque division correspond à 0 c/c 01. La longueur d'une division étant d'environ 0 m/m 45, il est encore possible d'en évaluer des fractions à l'aide d'une lunette. Pratiquement on peut apprécier le dixième de division, c'est-à-dire faire la mesure de volume à 0 c/c 001 près. Malheureusement la graduation de l'appareil comporte, malgré tous les soins qui y sont apportés,

des erreurs un peu plus fortes, que nous avons pu étudier, grâce à l'amabilité de M. Baudin. Le jaugeage des tubes est obtenu en divisant en 100 parties égales l'espace occupé par 1 cent. cube de mercure. Les tubes n'étant jamais rigoureusement cylindriques, on doit considérer qu'une erreur résiduelle peut s'introduire pour cette raison. Cette erreur sera d'autant plus petite qu'on fera la lecture du volume plus près du trait de repère.

Nous opérons de la façon suivante :

Le liquide organique utilisé est le tétrachlorure de carbone, qui ne dissout pas sensiblement le tellure. Nous en avons mesuré la densité dans une série de 4 tubes, construits par série de deux, en utilisant comme lunette un cathétomètre. Le thermostat est constitué par un bain d'eau dont la température est connue à  $1/10^{\circ}$  de degré près (1) :

| Température | Numéro des tubes |        |        |        | Moyenne             |
|-------------|------------------|--------|--------|--------|---------------------|
|             | 0                | 1      | 2      | 3      |                     |
| 15°         | 1,6005           | 1,6004 | 1,5984 | 1,5981 | 1,5993 $\pm$ 0.0012 |
| 20°         | 1,5895           | 1,5898 | 1,5872 | 1,5885 | 1,5887 $\pm$ 0.0015 |

Le volume de chaque tube est déterminé jusqu'à une division prise comme terme de comparaison.

Voici les chiffres trouvés :

| Températures | Numéro des tubes      |                       |                       |                       |
|--------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|              | 0                     | 1                     | 2                     | 3                     |
| 15°          | 11 <sup>cc</sup> ,445 | 12 <sup>cc</sup> ,173 | 12 <sup>cc</sup> ,139 | 12 <sup>cc</sup> ,371 |
| 20°          | 11 <sup>cc</sup> ,455 | 12 <sup>cc</sup> ,183 | 12 <sup>cc</sup> ,148 | 12 <sup>cc</sup> ,384 |

La sensibilité des mesures est très satisfaisante.

Ces mesures faites, nous opérons ainsi pour mesurer la densité d'un solide :

Poids du tube vide : P.

Poids du tube vide + solide étudié : P'.

Poids du solide : P' — P.

---

(1) Toutes les pesées ont été réduites au vide. Les densités sont exprimées par rapport à l'eau à 15° C.

On ajoute du tétrachlorure de carbone, en quantité suffisante pour baigner le solide. On fait bouillir dans le vide. On complète, par addition de liquide, jusqu'à une division aussi voisine que possible du repère O, et l'on fait passer un léger courant d'air dans la partie supérieure du tube pour chasser les traces de tétrachlorure qui mouillent le verre.

Poids du tube + solide + liquide : P''.

Poids du liquide : P'' — P'.

On mesure le volume exact en plaçant le tube dans le thermostat, soit :

$v$  : chiffre lu

$V$  : volume du liquide jusqu'au repère

$D$  : densité du liquide,

La densité du solide cherchée est donnée par la formule :

si  $v$  inférieur au repère O :

$$\frac{P' - P}{V - \left[ \frac{P'' - P'}{D} + v \right]}$$

si  $v$  supérieur au repère O :

$$\frac{P' - P}{V - \left[ \frac{P'' - P'}{D} - v \right]}$$

Le calcul d'erreurs s'établit approximativement, en opérant sur 3 cent. cubes du solide étudié, du tellure par exemple, dont le poids est voisin de 18 gr. 700, l'expérience comportant 3 pesées à 0,0002 près et une lecture de volume à 0,001 près (les lectures étant faites très près du trait de repère, les erreurs résiduelles de graduation disparaissent) :

$$\frac{dx}{x} = \frac{0,0006}{18,700} + \frac{0,001}{3} = \text{sensiblement } \frac{1}{3000}.$$

Toutes les déterminations ont été faites à  $15^{\circ} \pm 0^{\circ}1$ .

Utilisant la méthode précédente, nous avons tout d'abord déterminé la densité du tellure pur distillé, fondu et refroidi lentement dans l'hydrogène, donc cristallisé. Voici une série de

chiffres obtenus sur un même échantillon en vue d'éprouver la sensibilité de la méthode :

6,240   6,237   6,242   6,237   6,237   6,234   6,236   6,231

Moyenne des 8 mesures : 6,236

Ecart maximum : 0,011, soit 1/600 sensiblement

Le tellure étudié était en gros fragments, pouvant tout juste entrer dans les tubes à densité. Le même produit, granulé de façon à ce qu'il traverse le tamis 50, a donné des chiffres comparables :

6,235   6,238   6,233.   Moyenne : 6,235.

Le tellure cristallisé comportant dans sa masse des cavités, la division, en en diminuant le nombre, doit augmenter la densité, qui est dans ce cas une densité apparente. La variation est ici de l'ordre de mesures; elle est d'ailleurs contrariée par ce fait que la division augmente les surfaces. Nous avons d'autre part mesuré la densité de tellure, cristallisé par refroidissement dans le tétrachlorure de tellure liquide. Le produit initial renfermait 12,17 % de chlore, et le palier de sa courbe de refroidissement était à 235° (voir courbe chlore-tellure); la masse refroidie avait été lavée à l'acide chlorhydrique concentré pour élimination du chlorure. La densité trouvée pour le tellure a été 6,233.

Enfin, nous avons fait la même détermination sur du tellure en aiguilles que l'on obtient par vaporisation dans l'hydrogène. Ces aiguilles sont formées en un point froid aux dépens d'une vapeur; elles ne devraient pas présenter de cavités :

Les chiffres obtenus sont en effet les plus élevés :

6,306   6,310   6,315   Moyenne : 6,310.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA DENSITÉ. — Nous avons chauffé dans des conditions variées le tellure étudié précédemment. Les produits sont placés dans des tubes scellés après que le vide y a été fait et chauffés dans des fours électriques réglés aussi parfaitement que possible. Après chaque chauffe, les tubes sont refroidis très rapidement, ouverts, et la densité est déterminée.

A. — Tellure cristallisé fondu dans l'hydrogène et refroidi lentement, Granulé tamis 50.

## PREMIÈRE SÉRIE

| Température<br>de<br>chauffage | Durée chauffe<br>en heures |                           | Densité  |                                        |                    |
|--------------------------------|----------------------------|---------------------------|----------|----------------------------------------|--------------------|
|                                | partielle                  | totale                    | observée | différence<br>avec début<br>de l'essai | accroissement<br>% |
|                                | Début de l'expérience      |                           | 6,233    |                                        |                    |
| I. 175°                        | 61 hs                      | 61 hs                     | 6,237    | 0,004                                  | 0,064              |
| II. 175°                       | 43                         | 104                       | 6,256    | 0,023                                  | 0,36               |
| III. 175°                      | 69                         | 173                       | 6,268    | 0,035                                  | 0,56               |
| IV. 360°                       | 20                         | 173 + 20<br>(170°) (350°) | 6,268    | 0,035                                  | 0,56               |
| V. 360°                        | 71                         | 173 + 91                  | 6,266    | 0,033                                  | 0,53               |
|                                | On trempe à — 80°          |                           |          |                                        |                    |

## DEUXIÈME SÉRIE

(Essai conduit parallèlement au premier. Conditions identiques.)

| Température<br>de<br>chauffage | Durée chauffe<br>en heures |                           | Densité  |                                        |                    |
|--------------------------------|----------------------------|---------------------------|----------|----------------------------------------|--------------------|
|                                | partielle                  | totale                    | observée | différence<br>avec début<br>de l'essai | accroissement<br>% |
|                                | Début de l'expérience      |                           | 6,233    |                                        |                    |
| I. 265°                        | 61 hs                      | 61 hs                     | 6,240    | 0,007                                  | 0,11               |
| II. 265°                       | 43                         | 104                       | 6,245    | 0,012                                  | 0,19               |
| III. 265°                      | 69                         | 173                       | 6,268    | 0,035                                  | 0,56               |
| IV. 355°                       | 20                         | 173 + 20<br>(260°) (350°) | 6,268    | 0,035                                  | 0,56               |
| V. 360°                        | 71                         | 173 + 91                  | 6,266    | 0,033                                  | 0,53               |

Après les essais V des deux séries d'expériences, les produits ne présentaient pas trace de fusion, mais bien une faible agglomération des grains, qui a nécessité un léger pilonnage.

B. — Produit identique mais en fragments plus gros, pouvant tout juste entrer dans les flancs à densité.

## TROISIÈME SÉRIE

|      | Température<br>de<br>chauffage | Durée chauffé<br>en heures |        | Densité  |                                        |                    |
|------|--------------------------------|----------------------------|--------|----------|----------------------------------------|--------------------|
|      |                                | partielle                  | totale | observée | différence<br>avec début<br>de l'essai | accroissement<br>% |
|      |                                | Début de l'expérience      |        | 6,236    |                                        |                    |
| I.   | 370°                           | 48 hs                      | 48 hs  | 6,253    | 0,018                                  | 0,29               |
| II.  | 370°                           | 48                         | 96     | 6,273    | 0,038                                  | 0,61               |
| III. | 370°                           | 95                         | 191    | 6,267    | 0,032                                  | 0,52               |

On observe la formation de petites aiguilles cristallisées aux dépens des gros cristaux.

## QUATRIÈME SÉRIE

|      | Température<br>de<br>chauffage | Durée chauffé<br>en heures |        | Densité  |                                        |                    |
|------|--------------------------------|----------------------------|--------|----------|----------------------------------------|--------------------|
|      |                                | partielle                  | totale | observée | différence<br>avec début<br>de l'essai | accroissement<br>% |
|      |                                | Début de l'expérience      |        | 6,236    |                                        |                    |
| I.   | 370°                           | 48 hs                      | 48 hs  | 6,253    | 0,018                                  | 0,29               |
| II.  | 370°                           | 48                         | 96     | 6,258    | 0,023                                  | 0,37               |
| III. | 370°                           | 95                         | 191    | 6,257    | 0,022                                  | 0,35               |
| IV.  | 370°                           | 69                         | 260    | 6,257    | 0,022                                  | 0,35               |
| V.   | 370°                           | 78                         | 338    | 6,266    | 0,031                                  | 0,50               |
| VI.  | 370°                           | 82                         | 410    | 6,269    | 0,034                                  | 0,55               |

Le produit est presque entièrement transformé en petites aiguilles cristallines.

|      |      |    |     |       |       |      |
|------|------|----|-----|-------|-------|------|
| VII. | 370° | 24 | 434 | 6,269 | 0,034 | 0,55 |
|------|------|----|-----|-------|-------|------|

On chauffe alors très près de la température de fusion. En quelques points la fusion a même commencé.

|       |             |    |     |       |       |      |
|-------|-------------|----|-----|-------|-------|------|
| VIII. | Près fusion | 48 | 482 | 6,277 | 0,042 | 0,68 |
|-------|-------------|----|-----|-------|-------|------|

Ce dernier produit est chauffé à basse température.

|     |      |     |     |       |       |      |
|-----|------|-----|-----|-------|-------|------|
| IX. | 150° | 117 | 599 | 6,274 | 0,039 | 0,63 |
|-----|------|-----|-----|-------|-------|------|

## CINQUIÈME SÉRIE

| Température<br>de<br>chauffage | Durée chauffe<br>en heures |        | Densité  |                                        |                    |
|--------------------------------|----------------------------|--------|----------|----------------------------------------|--------------------|
|                                | partielle                  | totale | observée | différence<br>avec début<br>de l'essai | accroissement<br>% |
| Début de l'expérience          |                            |        | 6,236    |                                        |                    |
| I. 165°                        | 96 hs                      | 96 hs  | 6,239    | 0,004                                  | 0,06               |
| II. 165°                       | 93                         | 491    | 6,242    | 0,007                                  | 0,11               |
| III. 165°                      | 69                         | 260    | 6,252    | 0,017                                  | 0,27               |
| IV. 165°                       | 78                         | 338    | 6,256    | 0,021                                  | 0,34               |
| V. 165°                        | 82                         | 410    | 6,269    | 0,034                                  | 0,55               |
| VI. 165°                       | 24                         | 434    | 6,269    | 0,034                                  | 0,55               |

On chauffe alors très près de la température de fusion. En quelques points la fusion a même commencé :

|                  |    |     |                                                                         |       |      |
|------------------|----|-----|-------------------------------------------------------------------------|-------|------|
| VII. Près fusion | 48 | 482 | $\left\{ \begin{array}{l} 6,277 \\ 6,277 \\ 6,280 \end{array} \right\}$ | 0,042 | 0,68 |
|------------------|----|-----|-------------------------------------------------------------------------|-------|------|

Ce dernier produit est chauffé à basse température à nouveau :

|            |     |     |                                                                |       |      |
|------------|-----|-----|----------------------------------------------------------------|-------|------|
| VIII. 150° | 417 | 599 | $\left\{ \begin{array}{l} 6,274 \\ 6,276 \end{array} \right\}$ | 0,039 | 0,63 |
|------------|-----|-----|----------------------------------------------------------------|-------|------|

C. — Le tellure cristallisé est fondu dans un tube de quartz, dans le vide, et l'on chauffe jusqu'à l'émission franche de vapeurs jaunes. On trempe dans l'eau froide, et l'on concasse au mortier d'agate. On observe que les fragments ainsi trempés se brisent moins facilement que le tellure normal. L'absence de grandes faces de clivage, de moindre résistance, en est certainement la raison.

## SIXIÈME SÉRIE

|                                          | Densité  |                                        |                    |
|------------------------------------------|----------|----------------------------------------|--------------------|
|                                          | observée | différence<br>avec début<br>de l'essai | accroissement<br>% |
| Avant trempe.....                        | 6,233    | 0,04                                   | 0,64               |
| Après trempe (traverse le tamis 50)..... | 6,273    |                                        |                    |

## SEPTIÈME SÉRIE

|                                          |       |       |      |
|------------------------------------------|-------|-------|------|
| Avant trempe.....                        | 6,235 | 0,052 | 0,83 |
| Après trempe (traverse le tamis 50)..... | 6,287 |       |      |

## HUITIÈME SÉRIE

|                         | densité<br>observée | densité                                |                    |
|-------------------------|---------------------|----------------------------------------|--------------------|
|                         |                     | différence<br>avec début<br>de l'essai | accroissement<br>% |
| Avant trempe.....       | 6,233               |                                        |                    |
| Après trempe.           |                     |                                        |                    |
| Gros fragments.....     | 6,267<br>6,263      |                                        |                    |
| Traverse tamis 50 ..... | 6,276<br>6,274      | 0,044                                  | 0,66               |
| Traverse tamis 100..... | 6,268               |                                        |                    |

D. — Aiguilles obtenues par vaporisation.

## NEUVIÈME SÉRIE

|                                        |       |          |
|----------------------------------------|-------|----------|
| Début de l'expérience.....             | 6,306 |          |
| Chauffe à 450° pendant 117 heures..... | 6,308 | Inchangé |

## DIXIÈME SÉRIE

|                                                                                    |       |          |
|------------------------------------------------------------------------------------|-------|----------|
| Début de l'expérience.....                                                         | 6,310 |          |
| Chauffe à 425° pendant 20 heures, dans un<br>tube de quartz et trempe brusque..... | 6,310 | Inchangé |

E. - **Tellure amorphe.** — Le tellure amorphe est obtenu en précipitant par le gaz sulfureux une solution acide de tétrachlorure ou d'un autre sel. L'étude de cette variété est rendue très difficile à cause de son oxydabilité.

C'est ce qui explique peut-être les divergences des valeurs données pour sa densité, et rappelées plus haut : 5,928 — 6,015 — 6,150. Pour fixer les idées sur sa facilité d'oxydation, nous dirons seulement que Beckmann et Hanslian (1) analysant un échantillon de tellure amorphe conservé sans précautions spéciales, ont trouvé pour composition centésimale : Tellure (40), Oxyde (60).

Parce que le produit peut ainsi renfermer de l'oxyde, nous croyons utile d'indiquer que le bi-oxyde de tellure, dimorphe, a pour densités : 5,66 (variété A), ou 5,93 (variété B), ce dernier chiffre précisément très voisin du premier donné plus haut pour le tellure amorphe.

(1) BECKMANN et HANSLIAN, *Zeit. anorg. Ch.*, 1913, t. 80, p. 221.

*Préparation.* — Il nous a paru indispensable de préparer le tellure amorphe à l'abri de l'air et de le conserver dans ces conditions, en suspension dans l'eau, son oxydabilité à l'état sec restant très grande.

Nous utilisons un appareil disposé comme le représente la figure. Le flacon F renferme une solution chlorhydrique de tétra-

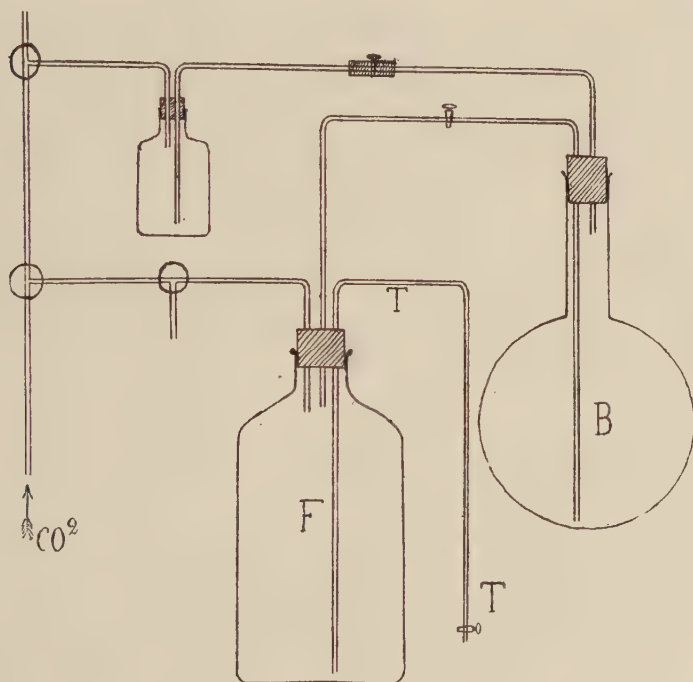


Fig. 6.

chlorure de tellure ; par T on fait arriver un courant de gaz sulfureux. La précipitation terminée, on abandonne au repos pendant quelques heures. On remplit l'appareil de gaz carbonique. En B se trouve de l'eau qu'on fait bouillir et refroidir dans un courant du même gaz.

Par glissement du tube T dans le bouchon, on décante le liquide surnageant le précipité, sous pression de  $\text{CO}_2$ . Par un jeu convenable des robinets, on siphonne l'eau de B dans F, etc... On lave ainsi, par décantations successives, avec l'eau privée d'air, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne renferme plus ni acide sulfureux,

ni acide chlorhydrique. Le lavage terminé, on peut prélever par T une pâte de tellure amorphe et d'eau distillée.

*Densité.* — Nous avons déterminé la densité du tellure amorphe, par une méthode particulière, au sein même de la solution de gaz sulfureux dans laquelle il a pris naissance ou au sein de l'eau distillée exempte d'air. L'oxydation est alors impossible. Le principe de cette mesure est le suivant : on détermine d'abord la densité D du liquide surnageant, puis on introduit dans l'un des flacons à densité décrits plus haut une pâte du produit et du liquide. On détermine le poids P et le volume V de cette pâte, dans laquelle on dose finalement le tellure p. Le volume v du tellure est donné par la relation :

$$v = V - \frac{P - p}{D}$$

ce qui donne pour la densité :

$$d = \frac{p}{V - \frac{P - p}{D}}$$

Deux déterminations nous ont donné 5,87 et 5,85.

*Influence de la température.* — Le tellure amorphe obtenu par dessiccation dans le vide de la pâte précédemment préparée est de couleur gris noirâtre.

Pour étudier l'influence du chauffage sur ce produit, nous en avons placé un poids d'environ 15 gr. dans un tube analogue à ceux qui nous serviront à faire les déterminations thermiques (fig. 8.). Un thermomètre plonge dans la masse. Un second thermomètre indique la température du four. On détermine selon la méthode de Robert Austen la différence des deux températures en fonction de l'une d'elles.

Nous avons ainsi constaté que le tellure amorphe chauffé dans un courant de gaz inerte ( $\text{CO}^2$ ) se transforme en tellure cristallisé avec dégagement de chaleur (1). L'échauffement commence à se manifester au voisinage de  $200^\circ$ , mais faiblement. La vitesse de la transformation croît avec la température et, vers  $400^\circ$ , elle est

---

(1) Nous avons vérifié que le tellure ainsi traité est chimiquement inaltéré. Il se transforme quantitativement en sulfate basique.

assez grande pour que le phénomène soit rapidement terminé. La transformation est irréversible.

Nous avons déterminé la densité du tellure ainsi chauffé à 400°. Dans cette expérience, l'échauffement avait duré 3 heures entre 20° et 400°. Après cette chauffe, le produit était chimiquement inaltéré. Physiquement, il s'était très fortement contracté et il avait pris un aspect cristallin.

La densité d'un tel produit, prise dans le tétrachlorure de carbone, s'est montrée très variable avec la grosseur des grains, comme le prouvent les chiffres ci-dessous — phénomène non observé sensiblement pour le tellure cristallisé (1) :

|                                    |                         |
|------------------------------------|-------------------------|
| Grains traversant le tamis 50. ... | Densité : 6,063 — 6,064 |
| — — 100....                        | — 6,170                 |
| — — 120....                        | — 6,174 — 6,175         |

Ces résultats montrent que le produit, quoique cristallin, reste poreux, en raison des conditions de sa formation. La densité est d'autant plus élevée que la poudre est plus fine et se rapproche, pour le produit le plus fin, de la densité du tellure cristallisé. On n'atteint toutefois pas exactement cette densité, parce que l'on ne peut pas supprimer complètement, dans le temps qu'a duré la chauffe, les cavités internes.

En effet, en chauffant à nouveau le produit dans le vide vers 350°—400°, l'agglomération se poursuit, les cavités internes tendent à disparaître, ce qui se manifeste par l'accroissement de la densité, et par ce fait que la densité ne varie presque plus pour des grosseurs de grains différentes, comme le montrent les chiffres suivants, comparativement aux précédents :

|                                                              | 1 <sup>re</sup> chauffe<br>ci-dessus | Après<br>48 heures<br>à 350° | Après<br>96 heures<br>à 350° | Après<br>144 heures<br>à 350° |
|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| Grains traversant le tamis 50.                               | 6,063                                | 6,190                        | 6,223                        |                               |
| — — 120.                                                     | 6,174                                | 6,196                        | 6,228                        | 6,231                         |
| Différence des densités pour<br>des grosseurs différentes .. | 0,111                                | 0,006                        | 0,005                        |                               |

(1) La densité des poudres très ténues est difficile à déterminer à cause de la difficulté qu'on éprouve, lorsqu'elles sont placées dans le tétrachlorure de carbone, à faire bécouillir dans le vide les pâtes qui se forment. Pour éviter cet inconvénient, nous introduisons le tétrachlorure de carbone goutte à goutte sur la poudre, dans le vide, à l'aide d'un appareil convenable. Ainsi, il ne se forme pas de pâte, et le tétrachlorure en se vaporisant entraîne l'air adhérent aux grains.

On retrouve ainsi après une chauffe prolongée sensiblement la densité du tellure cristallisé ordinaire.

*Nature du tellure amorphe.* — L'ensemble de nos observations sur le tellure amorphe peut se résumer ainsi :

Lorsque l'on prépare du tellure amorphe par l'action du gaz sulfureux sur une solution chlorhydrique de tétrachlorure, on constate tout d'abord la formation de tellure colloïdal, donnant une solution bleu clair. Peu à peu, la coloration de cette solution devient de plus en plus foncée, puis apparaissent des flocons noirs qui se déposent lentement et qui constituent le tellure dit amorphe.

Le tellure amorphe peut donc être regardé comme le produit de transformation du tellure colloïdal, et comme il donne lui-même du tellure cristallisé lorsqu'on le chauffe, l'état colloïdal et l'état amorphe constituent ici deux formes d'évolution, toutes deux instables et transitoires, deux « états protomorphiques » successifs, selon l'heureuse expression de M. A. Villiers (1).

*Résumé.* — Nous rapportons ci-dessous l'ensemble des résultats des expériences précédentes, en plaçant sous la même accolade les essais faits sur un même produit, lorsqu'il a été chauffé successivement à des températures différentes :

| Température<br>de<br>chauffage | Durée<br>de<br>chauffe | Densité<br>en fin<br>d'expérience | Accroissement<br>final<br>de la densité % |
|--------------------------------|------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------|
|--------------------------------|------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------|

#### 1° TELLURE CRISTALLISÉ.

*Tellure fondu et refroidi lentement.*

|                                    |       |
|------------------------------------|-------|
| Gros fragments.....                | 6,236 |
| Grains traversant le tamis 50..... | 6,235 |

*Tellure cristallisé dans le tétrachlorure fondu.* 6,233

*Aiguilles obtenues par vaporisation.....* 6,310

#### INFLUENCE DU CHAUFFAGE A DIVERSES TEMPÉRATURES

*Tellure fondu, refroidi lentement et recuit.*

A. — Grains traversant le tamis 50.

|                         |   |      |        |       |      |
|-------------------------|---|------|--------|-------|------|
| 1 <sup>re</sup> Série.. | { | 175° | 173 h. | 6,268 | 0,56 |
|                         |   | 360° | 91 h.  | 6,266 | 0,53 |
| 2 <sup>e</sup> Série..  | { | 265° | 173 h. | 6,268 | 0,56 |
|                         |   | 360° | 91 h.  | 6,266 | 0,53 |

(1) A. VILLIERS, *Annales de Chimie*, (9), V. 109, 1916.

## B. — Gros fragments.

|                          |             |        |       |      |
|--------------------------|-------------|--------|-------|------|
| 3 <sup>e</sup> Série.... | 370°        | 191 h. | 6,267 | 0,52 |
|                          | 370°        | 434 h. | 6,269 | 0,55 |
| 4 <sup>e</sup> Série..   | près fusion | 48 h.  | 6,277 | 0,68 |
|                          |             | 150°   | 6,274 | 0,63 |
| 5 <sup>e</sup> Série..   | près fusion | 434 h. | 6,269 | 0,55 |
|                          |             | 48 h.  | 6,277 | 0,68 |
|                          |             | 150°   | 6,274 | 0,63 |

*Tellure fondu et trempé.*

|                            |       |      |
|----------------------------|-------|------|
| 6 <sup>e</sup> Série ..... | 6,273 | 0,64 |
| 7 <sup>e</sup> Série ..... | 6,287 | 0,83 |
| 8 <sup>e</sup> Série ..... | 6,276 | 0,66 |

*Aiguilles obtenues par vaporisation.*

|                           |      |        |          |          |
|---------------------------|------|--------|----------|----------|
| 9 <sup>e</sup> Série....  | 150° | 117 h. | inchangé | inchangé |
| 10 <sup>e</sup> Série.... | 425° | 20 h.  | inchangé | inchangé |

2<sup>o</sup> TELLURE AMORPHE..... 5,85-5,87

|          |        |       |
|----------|--------|-------|
| 20°-400° | 3 h.   | 6,174 |
| 350°     | 48 h.  | 6,196 |
| 350°     | 96 h.  | 6,228 |
| 350°     | 144 h. | 6,231 |

Ce tableau montre d'abord que le tellure cristallisé pur paraît avoir deux densités différentes : 6,236 (cristallisation après fusion), 6,310 (cristallisation par vaporisation). L'étude méthodique de l'action du chauffage à différentes températures doit permettre de dire s'il s'agit ici de variétés allotropiques.

On peut tirer du tableau précédent les données suivantes sur la densité que prend le tellure, cristallisé par fusion, et recuit à des températures croissantes :

| N <sup>o</sup> de série | Tempé-<br>rature | Durée de chauffe<br>pour obtenir<br>la densité<br>invariable | Densité<br>en fin<br>d'expérience |
|-------------------------|------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| 5                       | 165°             | 410 h.                                                       | 6,269                             |
| 1                       | 175°             | 173 h.                                                       | 6,268                             |
| 2                       | 265°             | 173 h.                                                       | 6,268                             |
| 3                       | 370°             | 96 h. (1)                                                    | 6,267                             |
| 4                       | près fusion      | —                                                            | 6,277                             |

On voit que dans ces expériences, où il y a accroissement de la densité par recuit du tellure fondu refroidi lentement, la

---

(1) Un peu plus lent à la même température dans la 4<sup>e</sup> série.

limite atteinte est à peu près la même, quelle que soit la température du recuit jusqu'à 370°. La vitesse du phénomène change seule : elle croît avec la température. La limite est plus élevée au voisinage de la fusion. On se rapproche dans tous les cas, mais sans l'atteindre, de la densité du tellure obtenu par vaporisation.

Nous pensons qu'il faut attribuer cette variation de la densité à une recristallisation lente dont l'effet est de réduire des cavités internes. C'est ce qui permet de comprendre que la densité du tellure fondu et trempé ou celle du tellure en aiguilles obtenu par vaporisation soit plus élevée que celle du tellure ordinaire. Dans le cas de trempé rapide du corps fondu, les cavités sont moindres que s'il y a refroidissement lent : la densité est plus élevée. Dans le cas des aiguilles formées aux dépens d'une vapeur, les cavités sont réduites au minimum : la densité est maxima.

Il n'apparaît pas, d'après l'étude de la densité, que, comme l'ont dit Berthelot et Fabre, le tellure fondu et trempé renferme du tellure amorphe. Les faibles chaleurs de saturation observées par eux doivent être dues à la présence d'oxyde dans le tellure examiné, en proportions variables.

Enfin, en ce qui concerne le tellure amorphe, très difficilement obtenu à l'état sec exempt d'oxyde, il se transforme par voie *exothermique et irréversible* en tellure cristallisé.

En résumé, que l'on considère la transformation du tellure amorphe en tellure cristallisé, ou celle que subit le tellure cristallisé par recuit, les phénomènes observés sont toujours *irréversibles*. La notion d'allotropie dynamique proposée par Cohen et Kröner ne doit donc pas être retenue, cette notion se rapportant à un phénomène qui serait nécessairement réversible. D'autre part, la transformation du tellure amorphe en tellure cristallisé se fait avec un effet thermique inverse de celui trouvé par Berthelot et Fabre. On peut donc rétablir l'équation normale suivante :

Tellure amorphe = Tellure cristallisé — Qcal.

Les faits apportés par nous sur la courbe de fusibilité et la densité du tellure ne mettent donc pas en évidence une allotropie de cet élément, autre que l'état amorphe qui était bien connu avant nos recherches, mais dont la relation thermique avec l'état cristallisé n'était pas exacte. En ce qui concerne les variations de la densité du tellure, nous pensons qu'elles peuvent être attribuées

à l'existence de cavités dans les masses de tellure cristallisé et que, comme le voulait Berzélius, la densité vraie est celle correspondant au chiffre le plus élevé, la cause d'irrégularité tendant à la donner trop faible. Tous les autres chiffres correspondent à des densités apparentes.

---



## DEUXIÈME PARTIE

---

### LES SELS HALOGÉNÉS DU TELLURE

On a décrit trois oxydes de tellure :  $\text{TeO}$ ,  $\text{TeO}^2$ ,  $\text{TeO}^3$ .

Au premier, décrit par divers auteurs, correspondent des sous-sels halogénés :  $\text{TeCl}^2$ ,  $\text{TeBr}^2$ ,  $\text{TeI}^2$ ; ce serait un oxyde basique. Le second, qui est l'oxyde de tellure ordinaire, est indifférent; les sels de tellure normaux lui correspondent :  $\text{TeCl}^4$ ,  $\text{TeBr}^4$ ,  $\text{TeI}^4$ , sulfate et nitrate basiques, ainsi que les tellurites.

Nous étudierons successivement les iodures, les bromures et les chlorures.

### CHAPITRE III

#### IODURES DE TELLURE

L'étude des produits de réaction de l'iode et du tellure a été entreprise pour la première fois par Berzélius, qui a décrit plusieurs iodures de tellure. Il a montré que l'iode et le tellure sont miscibles en toutes proportions, ce qui rend assez délicate la séparation de produits définis. D'après lui, trois composés pourraient se former, suivant les proportions relatives des éléments mis en jeu :  $\text{TeI}^2$ ,  $\text{TeI}^4$ ,  $\text{TeI}^6$ .

Sous-Iodure  $\text{TeI}^2$ . — On l'obtient, selon Berzélius (1), en

---

(1) BERZÉLIUS. *Ann. Chim. Phys.* (2) 58. 271. 1835.

chauffant modérément un mélange de deux parties d'iode et une partie de tellure. Il se dépose par sublimation des flocons noirs cristallins d'aspect un peu métallique. Ce corps fond facilement. Chauffé rapidement, il perd de l'iode en laissant une masse d'apparence métallique. L'eau ne l'attaque pas, même à l'ébullition. Il n'a pas été donné d'analyse. Hampe (1), étudiant la conductibilité électrique du sous-iodure  $\text{TeI}^2$  fondu, observa que le liquide résultant de sa fusion conduit bien le courant, que, dans ces conditions, de l'iode se dégage et le tellure libéré se dissout.

D'après Guthier et Flury (2), ce composé  $\text{TeI}^2$  n'existerait pas. En soumettant à la sublimation un mélange correspondant à la formule  $\text{TeI}^2$ , il y a toujours décomposition avec perte d'iode, de sorte que les quantités d'iode trouvées à l'analyse s'écartent de 1 à 3 % de la proportion attendue.

Si le mélange sublimé renferme beaucoup plus d'iode que la normale, on ne peut pas non plus obtenir une combinaison de formule  $\text{TeI}^2$ .

Jaeger et Menke (3), étudiant la courbe de fusibilité des mélanges d'iode et de tellure en proportions variables, ont conclu de même à l'inexistence de ce composé  $\text{TeI}^2$ . L'étude des tensions de vapeurs des mélanges plus riches en iode que le tétraiodure a conduit, d'autre part, Wright (4) à admettre le tétraiodure, sans envisager d'autre combinaison.

Dans un autre ordre d'idées, Olivari (5), étudiant les propriétés de l'iode comme dissolvant cryoscopique, a admis que le tellure s'y dissout en donnant le composé  $\text{TeI}^2$ . Une étude identique faite par Beckmann et Hanslian (6), soit par la méthode cryoscopique, soit par la méthode ébullioscopique, a conduit ces auteurs à considérer que le tellure réagit sur l'iode fondu en formant, en solution diluée, des molécules qui contiennent en moyenne moins de deux atomes de tellure. Ils n'envisagent pas la formation d'une combinaison.

---

(1) HAMPE, *Chem. Zeit.*, t. 12, p. 122, 1888.

(2) GUTHIER et FLURY, *Zeit. anorg. Ch.*, t. 32, p. 108. 1902.

(3) JAEGER et MENKE, *Zeit. anorg. Ch.*, t. 75, p. 241-256. 1912; t. 77, p. 320. 1912.

(4) WRIGHT, *Chem. Soc.*, t. 107, p. 1527. 1915.

(5) OLIVARI, *Atti, r. Acad. Linc.*, t. 18, p. 284. 1909.

(6) BECKMANN et HANSLIAN, *Zeit. anorg. Ch.*, t. 80, p. 221. 1913.

On trouve dans les différents travaux que nous venons de rappeler des contradictions entre les conclusions des auteurs. Il semble que l'existence du composé  $\text{TeI}^2$  est très douteuse, mais les données cryoscopiques ne trouvent pas leur interprétation, et les conditions de formation du corps cristallisé décrit par Berzélius méritent d'être étudiées.

TÉTRAIODURE  $\text{TeI}^4$ . — Berzélius a obtenu pour la première fois le tétraiodure de tellure en faisant réagir l'iode et le tellure finement pulvérisés et placés sous peu d'eau. Menke (1) l'a préparé par fusion des éléments en proportions théoriques, Wright par fusion du tellure avec un léger excès d'iode, éliminé ensuite par un courant d'air à  $100^\circ$ . D'autres méthodes furent aussi utilisées : action de l'acide iodhydrique sur l'acide tellureux (Berzélius), ou sur l'acide tellurique (Gutbier et Flury), décomposition de l'iodhydrate  $\text{TeI}^4$ .  $\text{HI } 8\text{H}^2\text{O}$  (Metzner, Jaeger et Menke).

D'après Berzélius, le tétraiodure de tellure se présente en cristaux gris de fer à éclat métallique. Sublimé, il se décompose. Il peut être fondu et il distille en dégageant d'abord de l'iode pur, puis de l'iode chargé de plus en plus de tellure, jusqu'à ce qu'enfin il ne reste que du tellure retenant de l'iode. L'eau froide attaque très faiblement le tétraiodure : il se formerait un sel basique et de l'acide iodhydrique ; l'eau bouillante a une action plus marquée, il se formerait un sel basique gris brun, qui se présente en pseudomorphose du produit initial, et que l'on ne peut arriver à rendre blanc en prolongeant les lavages. Le tétraiodure est soluble dans l'alcool, mais même dans l'alcool anhydre, il se décompose en partie.

L'étude du tétraiodure a été reprise. C'est un composé qui apparaît très bien défini. Gutbier et Flury ont montré que sa décomposition par l'eau ne conduit pas, comme l'a prétendu Berzélius, à la formation d'un sel basique. Le produit de réaction est plus simplement de l'oxyde  $\text{TeO}^2$  et la formule d'hydrolyse est la suivante :



---

(1) MENKE, *Zeit. anorg. Ch.* 77. 282. 1912.

HEXAIODURE. — L'existence de ce composé a été supposée par Berzélius à la suite de l'observation suivante : de l'acide tellurique et de l'acide iodhydrique étant mêlés ensemble, donnent une solution claire et brune, même si l'on emploie plus d'acide tellurique que n'en peut décomposer l'acide iodhydrique. De plus, il ne se précipite pas d'iode, ce qui semble faire admettre l'existence en solution d'une combinaison  $\text{TeI}^6$ . On ne peut l'obtenir à l'état solide ; par évaporation, de l'iode se dégage. En mélangeant des solutions très concentrées d'acide tellurique et d'acide iodhydrique, le composé formé se précipite : c'est de l'iodure ordinaire  $\text{TeI}^4$ . Cette dernière conclusion a été retrouvée par Gutbier et Flury.

L'existence d'un hexaiodure reste donc très problématique. Elle a été niée par Menke à la suite de nouvelles recherches.

Il nous a paru intéressant de reprendre l'étude de ces combinaisons, pour élucider les points qui paraissent obscurs et chercher pour quelles raisons les conclusions de nombreux auteurs sont contradictoires.

### Étude du sous-iodure $\text{TeI}^2$ de Berzélius.

1° *Analyse thermique et métallographie.* — Pour étudier la combinaison possible  $\text{TeI}^2$ , dont nous avons vu l'existence comme composé défini souvent contestée, nous avons fait tout d'abord l'étude thermique du système iode-tellure, reprenant ainsi le travail de Jaeger et Menke ; et, de plus, appuyant nos observations sur l'examen métallographique des mélanges correspondant aux différentes courbes obtenues.

Lorsqu'on examine avec détails le mémoire de ces derniers auteurs, on est frappé tout d'abord de la netteté de la courbe qu'ils figurent, et parallèlement du nombre très faible de points qui ont été réellement déterminés. Ces points d'ailleurs ne se placent pas en réalité sur une courbe aussi précise que celle qui est représentée. Nous donnons ci-contre la courbe vraie, tracée exactement d'après les faits de l'expérience. (Fig. 7.)

On peut voir sur cette courbe que le premier eutéctique, fusible, dit le texte, à  $165^\circ$ , a eu en réalité, dans les différents essais, des points de fusion se plaçant entre  $129^\circ$  et  $165^\circ$ , ce qui

marque des écarts atteignant  $36^{\circ}$  pour un produit qui devrait toujours fondre à point fixe.

D'autre part, la détermination des durées de cristallisation des eutectiques, si précieuse pour la recherche des composés

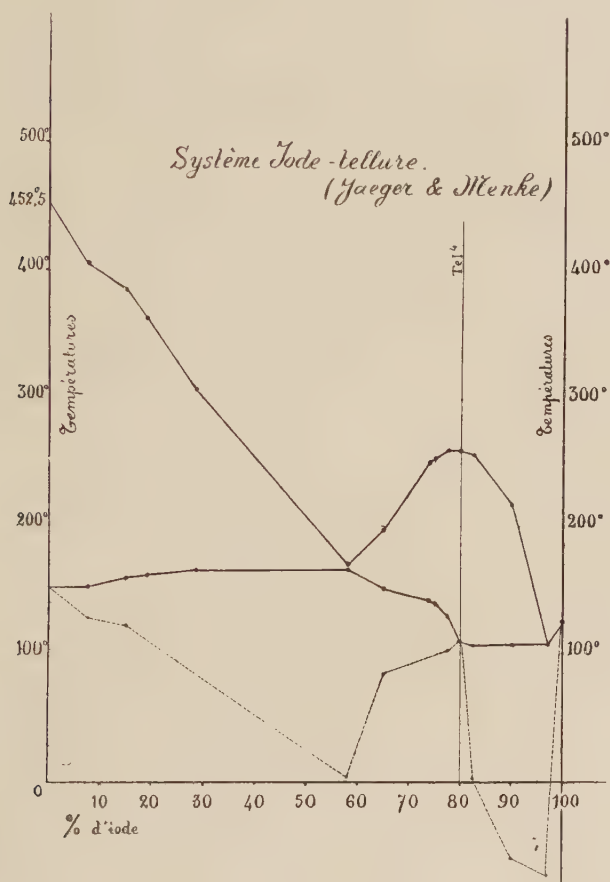


Fig. 7.

définis, n'est faite que très superficiellement, dans 5 essais seulement sur 9 pour ce même eutectique.

Ces premières critiques faites, il était résulté de nos premières expériences que les conclusions des précédents auteurs devaient être

erronées. Nous en avons cherché les raisons dans leur mode opératoire, dont nous avons pu découvrir les défauts.

1° Ils préparent tout d'abord les mélanges d'iode et de tellure en les fondant en vase fermé à 500°. Or, déjà à 150°, tous ces mélanges sont nettement dissociés. A 500°, la tension de dissociation doit être considérable. On peut admettre que l'appareil employé supportait cette pression, et que la masse fondue et refroidie étant solidifiée, la composition moyenne restait déterminée. Il apparaît toutefois qu'il y a là une assez grande difficulté expérimentale.

2° La critique la plus grave et la plus instructive se rapporte au procédé employé pour déterminer les courbes de fusibilité. Tout d'abord, il est fait usage pour la mesure des températures d'un couple thermo électrique placé dans un tube de protection en verre dur. Pendant le refroidissement, disent les auteurs, « un mouvement de la masse était impossible, de sorte que fréquemment la mesure de la durée de la cristallisation était incertaine ». Les mélanges étudiés ici sont en effet très mauvais conducteurs de la chaleur et la couche d'air interposée entre la pince et le tube de verre gêne encore l'établissement de l'équilibre de température. Tous nos essais faits en opérant avec une pince thermoélectrique, et sans agiter, ne nous ont pas donné satisfaction.

3° D'autre part, Jaeger et Menke n'ont pas eu l'idée que l'oxygène de l'air pouvait intervenir pour oxyder leur produit durant le chauffage, produisant ainsi des quantités variables d'oxyde. Nous avons constaté qu'un mélange d'iode et de tellure traité par leur méthode renferme finalement en réalité du tellure, de l'oxyde et de l'iodure. Cela explique la variation des paliers eutectiques.

C'est après avoir fait ces constatations qui jetaient un doute sur les conclusions de ces auteurs que nous avons résolu de reprendre avec détail l'analyse thermique des mélanges d'iode et de tellure, en tenant compte des observations précédemment faites.

Nous utilisons un appareil constitué par un tube de verre V de 90 mm. de hauteur, fermé à sa partie inférieure, et dont le diamètre est de 25 mm. sur sa plus grande largeur, et seulement de 10 mm. à la partie supérieure, ce qui donne à l'ensemble l'aspect d'un flacon muni d'un goulot. Un tube latéral coudé de 5 mm. de diamètre et 80 de longueur est soudé auprès de ce goulot. Celui-ci

est muni d'un bouchon de liège traversé par un thermomètre très fin dont le réservoir affleure au fond du tube. Le tube latéral peut être mis en relation avec un appareil producteur de gaz carbonique.

Dans le tube laboratoire ainsi disposé, on place de l'iode et du tellure en proportions connues. Le récipient est taré muni de son thermomètre, avant et après l'expérience. Pour déterminer la courbe on le place dans un petit vase de quartz Q dont les dimensions sont telles qu'il l'enveloppe parfaitement et celui-ci est placé

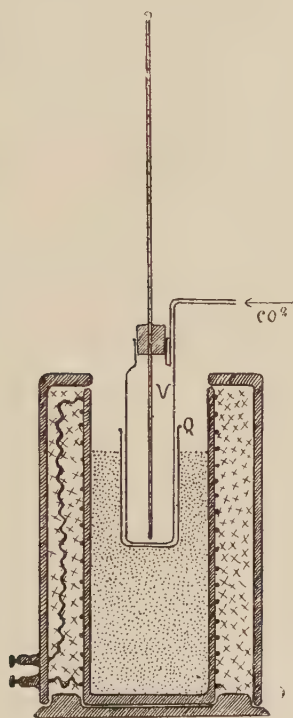


Fig. 8.

dans un four Le Roy, qui a été rempli aux deux tiers de sable lavé (*Fig. 8*).

On chauffe le four lentement, tandis qu'un très faible courant de gaz carbonique est maintenu dans le tube; lorsque la masse est entièrement liquéfiée et que l'on a dépassé d'environ 50° le

point de solidification commençante présumé, on abandonne au refroidissement. En agitant constamment à l'aide du thermomètre, on note minute par minute les températures. La vitesse de refroidissement devient constante assez rapidement, ce qui correspond, dans notre appareil, à un abaissement de  $3^{\circ}$  par minute. Lors de la solidification commençante, la chute beaucoup moins rapide est seulement de  $1^{\circ}$  à  $1^{\circ},5$  par minute. Le point est donc noté très exactement.

Dans quelques cas, nous avons observé une surfusion assez gênante. Le point de solidification commençante a pu être déterminé tout de même de deux façons différentes :  $1^{\circ}$  par ensemencement à l'aide d'une petite quantité de matière solide venant d'une expérience antérieure ;  $2^{\circ}$  lorsque nous opérons, comme nous allons l'indiquer avec détails, avec des produits ayant servi à d'autres déterminations, auxquels nous ajoutons de l'iode ou du tellure, pour en changer la composition, il suffisait si nous observions la surfusion en suivant la courbe de droite à gauche, c'est-à-dire vers les produits plus riches en tellure, de la suivre de gauche à droite, pour que la surfusion ne se produise plus.

La durée des paliers est déterminée très exactement, parce que la fin de la cristallisation est observée avec une grande netteté. Comme le montre la figure qui représente notre appareil, la masse du four électrique et du sable qu'il renferme est considérable, à côté de celle de la matière en expérience. Dans la détermination de la courbe, pendant toute la durée de la solidification, qui dure souvent, dans nos expériences, de 45 minutes à une heure, le four, en contact avec l'atmosphère, continue à se refroidir normalement. Quand la solidification est terminée, le four est beaucoup plus froid que la substance, la température de celle-ci s'abaisse alors avec une très grande rapidité. La chute de température atteint 8 à 9 degrés à la minute, au lieu de  $2^{\circ}$  normalement. La fin de la cristallisation peut donc être notée avec précision.

Ce mode opératoire très simple nous a paru présenter les avantages suivants :

$1^{\circ}$  La composition de la masse en expérience est connue très exactement. Dans le cours d'un essai conduit normalement, le poids du tube ne varie pas ou ne varie que très peu (au plus de 0 gr. 02, à 0 gr. 03, ce qui est insignifiant pour une masse d'envi-

ron 50 à 70 gr.). On peut donc utiliser un produit déjà fondu, pour déterminer une autre courbe, après avoir ajouté l'un ou l'autre élément en quantité mesurée. Finalement, il suffit, ayant ainsi fait plusieurs déterminations, d'analyser le produit final, pour vérifier sa composition.

En opérant ainsi, on ne peut pas utiliser un tube laboratoire en quartz qui, ayant un coefficient de dilatation beaucoup plus faible que la masse compacte et solide qu'il renferme, se brise en éclatant lorsqu'on le réchauffe. C'est pourquoi, après quelques essais infructueux, nous avons adopté le verre pour la construction du tube, nous contentant de l'entourer d'un tube de quartz.

Cela permet, si le récipient de verre se brise, de sortir l'ensemble du four et de le refroidir brusquement dans un bain d'eau. On évite ainsi des pertes de matière par écoulement du liquide dans le four, ou par volatilisation.

2° La substance étant chauffée dans un courant de gaz carbonique, l'action de l'oxygène de l'air est évitée. Nous avons pu ainsi chauffer du tellure pendant plusieurs heures à 400° sans variation sensible de son poids.

3° Pendant toute la période de refroidissement, où sont faites les déterminations, on maintient une agitation constante, à l'aide du thermomètre sur lequel sont lues les températures, ce qui est nécessaire, à cause de la mauvaise conductibilité des produits. On peut noter ainsi assez exactement la fin de la cristallisation et établir par conséquent la courbe des durées de cristallisation des paliers.

L'iode est obtenu par purification de l'iode commercial. Dans ce but, on mélange celui-ci avec 25 % de son poids d'iodure de potassium, et l'on soumet le mélange intime obtenu à une sublimation très lente, correspondant sensiblement à la volatilisation de 2 gr. à l'heure. L'opération est renouvelée trois fois.

Les thermomètres sont des thermomètres Baudin, gradués de 40° à 460°, dont la cuvette, très petite, renferme environ 0 cc. 10 de mercure. Comme l'on opère sur des poids de substance d'environ 50 à 70 gr., celle-ci fournit facilement et à tout instant les calories nécessaires pour échauffer le thermomètre.

L'inconvénient reconnu de l'emploi de thermomètres pour la détermination des courbes thermiques, c'est que les lectures doi-

vent être soumises à une correction. Celle-ci est faite ici très facilement, par la mesure, dans l'appareil lui-même, de constantes physiques connues et voisines des points critiques à corriger.

Nous donnons, dans un tableau, le résultat de très nombreuses déterminations faites par la méthode précédente. Ces chiffres permettent de construire une courbe qui est représentée ci-contre.

| Numéro<br>d'ordre | Iode % | Solidification<br>commençante                      | Palier<br>A B. | Palier<br>C B. | Trainage<br>et fin<br>de<br>cristallisa-<br>tion | Durée % gr. en min |      |          |
|-------------------|--------|----------------------------------------------------|----------------|----------------|--------------------------------------------------|--------------------|------|----------|
|                   |        |                                                    |                |                |                                                  | A B.               | C B. | Trainage |
|                   |        | Tellure pur....                                    | 453°....       |                |                                                  |                    |      |          |
| Z D               | 22,50  | 355°                                               | 183°5          |                |                                                  | 43                 |      |          |
| J                 | 29,71  | 299                                                | 183,5          |                |                                                  | 23,4               |      |          |
| K                 | 34,44  | 280,5                                              | 183,5          |                |                                                  | 30                 |      |          |
| I                 | 38,08  | 263                                                | 183,5          |                |                                                  | 37,8               |      |          |
| L                 | 39,87  | 256                                                | 183            |                |                                                  | (1)                |      |          |
| H                 | 42,26  | 235                                                | 183,5          |                |                                                  | 48,5               |      |          |
| G                 | 45,66  | 204                                                | 183            |                |                                                  | 50                 |      |          |
| M                 | 45,96  | 202                                                | 183,5          |                |                                                  | 52                 |      |          |
| N                 | 47,88  | 195                                                | 183,5          |                |                                                  | (1)                |      |          |
| F                 | 48,63  | Surfusion                                          | 183            |                |                                                  | 55                 |      |          |
| O                 | 49,62  | 192°                                               | 183,5          |                |                                                  | 55                 |      |          |
| P                 | 51,64  | 188                                                | 183,5          |                |                                                  | 56                 |      |          |
| E                 | 52,00  | Surfusion                                          | 183,5          |                |                                                  | 47                 |      |          |
| Q                 | 52,56  | 187°                                               | 183            |                |                                                  | 45                 |      |          |
| R                 | 52,84  | 186,5                                              | 183,5          |                |                                                  | 42                 |      |          |
| S                 | 53,23  | 186                                                | 183,5          |                | 180°                                             | 43                 |      | (1)      |
| T                 | 53,87  | 184,5                                              | 183,5          |                | 179                                              | 30                 |      | 45       |
| U                 | 54,53  | 184                                                | 183,5          |                | 177,5                                            | 22                 |      | 32       |
| D                 | 54,90  | Surfusion                                          |                | 176°           |                                                  |                    | 10   |          |
| V                 | 55,23  | 180°8                                              |                | 176,3          |                                                  |                    | 15   |          |
| W                 | 56,02  | 179,8                                              |                | 176,3          |                                                  |                    | 16,5 |          |
| X                 | 56,91  | 179                                                |                | 176,3          |                                                  |                    | 24   |          |
| G'                | 57,04  | 178                                                |                | 176            |                                                  |                    | (1)  |          |
| Y                 | 58,09  | 177,5                                              |                | 176,3          |                                                  |                    | 33   |          |
| C                 | 58,76  | Surfusion                                          |                | 176,5          |                                                  |                    | 49   |          |
| Z                 | 59,38  | 177°                                               |                | 176,5          |                                                  |                    | 44   |          |
| H'                | 60,20  | 178,8                                              |                | 175,5          |                                                  |                    | 44,5 |          |
| B                 | 61,63  | 184                                                |                | 175,5          |                                                  |                    | 38,5 |          |
| Z A               | 62,85  | 192                                                |                | 176,5          |                                                  |                    | (1)  |          |
| I'                | 64,13  | 197,5                                              |                | 175,5          |                                                  |                    | 34   |          |
| A                 | 66,55  | 215                                                |                | 176,3          |                                                  |                    | 32   |          |
| Z B               | 70,08  | 235                                                |                | 176            |                                                  |                    | 24   |          |
| J'                | 71,43  | 242,5                                              |                | 175            |                                                  |                    | 17   |          |
| Z C               | 75,08  | Très forte vaporisation à l'échauffement vers 270° |                |                |                                                  |                    |      |          |
|                   | 79,93  | (Te I')..... 280° (sous pression).                 |                |                |                                                  |                    |      |          |

(1) Durée non mesurée.

| N° d'ordre | Iode % | Point<br>d'ébullition | Solidification<br>commençante | Palier n | Durée % gr.<br>en<br>minutes |
|------------|--------|-----------------------|-------------------------------|----------|------------------------------|
| X E        | 82,65  | (1)                   | non<br>déterminable           | 113°5    | »                            |
| X P        | 84,15  | 184°5                 | » (2)                         | 113,5    | »                            |
| X O        | 86,25  | 185                   | » (2)                         | 113,5    | 23                           |
| X N        | 88,03  | 185                   | » (2)                         | 113,5    | 28                           |
| X M        | 89,75  | » (1)                 | »                             | 113,5    | 37,5                         |
| X D        | 90,86  | » (1)                 | »                             | 113,3    | 47,5                         |
| X L        | 91,07  | » (1)                 | »                             | 113,5    | 49,5                         |
| X C        | 93,24  | 185°5                 | »                             | 113,5    | 60                           |
| X B        | 93,39  | 185,5                 | »                             | 113,5    | 70                           |
| X K        | 95,97  | » (1)                 | »                             | 113,5    | 73                           |
| X J        | 97,34  | » (1)                 | »                             | 113,5    | 84                           |
| X I        | 98,22  | » (1)                 | »                             | 113,0    | 80                           |
| X H        | 99     | » (1)                 | »                             | 113,5    | 85                           |
| X G        | 99,54  | » (1)                 | »                             | 113,5    | 85                           |
| X A+       |        |                       |                               |          |                              |
| X F+       | 100    | 184°35                | 114°2                         |          |                              |

(1) Ce point n'a pas été atteint au cours de l'essai.

(2) Au voisinage du point d'ébullition, la masse est constituée par une pâte, où l'on aperçoit beaucoup de cristaux.

Les expériences ont été faites dans l'ordre de classement des lettres qui les désignent, de A à Z, puis ZA, ZB, ZC, etc..., XA, XB..., à XP. Lorsqu'on est parti d'un mélange initial nouveau, les lettres indicatrices sont accompagnées du signe +.

Les points singuliers sont fixés avec certitude par les déplacements effectués le long de la courbe, qui auraient mis en évidence la moindre erreur. C'est ainsi que le produit F a été divisé en deux parts, l'une enrichie en tellure (G, H, I, J, etc.), l'autre enrichie en iode (G', H', I', J').

Les produits renfermant moins de 22,5% et ceux entre 71,4 et 79,93% d'iode ne peuvent être examinés, car ils sont trop fortement dissociés aux températures où il faudrait les porter.

Comme l'avaient constaté Jaeger et Menke, la courbe thermique ne met en évidence qu'un seul composé défini: le tétraiodure  $\text{TeI}^4$ , mais nos résultats sont par ailleurs très différents de ceux de ces derniers auteurs.

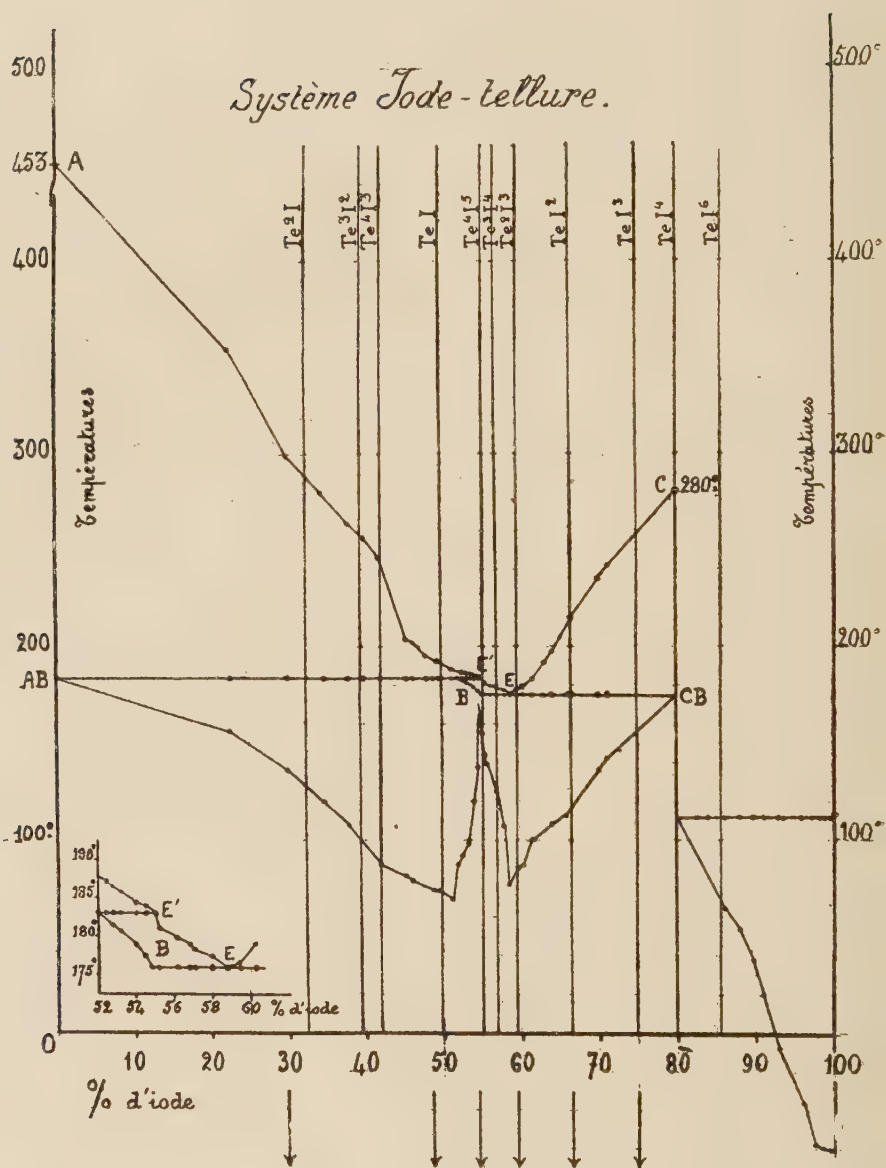


Fig. 9.

Nous avons observé sur cette courbe un point d'eutexie E et un point de transition E'. Celui-ci correspond au dépôt d'une solution solide de tétraiodure dans le tellure. Il y a donc une zone

de solubilité limitée du tétraiodure dans le tellure. La courbe des durées de cristallisation appuie exactement les conclusions des courbes de solidus et de liquidus. Les maxima de durée correspondent, pour le palier de transition, au point péritectique B; pour le palier eutectique, au point eutectique E.

Ces constatations faites, il nous a paru important de compléter les conclusions ainsi acquises, par une étude métallographique des mélanges précédemment soumis à l'analyse thermique.

Pour le polissage, de petits fragments de la substance étudiée sont placés dans des tubes de laiton d'un diamètre extérieur de 15 m/m et d'une épaisseur de 1 m/m. On les enrobe dans la gomme laque coulée de façon à remplir le tube, à sa température de fusion. On dégrossit à la meule, puis avec des émeris de finesse croissante, et finalement on fait un polissage sur un drap qui est imprégné d'une suspension d'alumine très fine.

Cinq constituants ont pu être ainsi mis en évidence dans les différents produits examinés:

A. — Des cristaux de tellure, blancs, très brillants, relativement durs, inattaquables par l'eau.

B. — Des cristaux gris clair, inattaquables ou très lentement attaquables par l'eau, en présentant des zones concentriques d'attaque, comme le font les solutions solides de concentrations variables.

C. — Des cristaux de tétraiodure de tellure  $\text{TeI}_4$ , de couleur grise assez foncée, attaquables par l'eau lentement, plus vite par l'ammoniaque diluée.

AB. — Un corps qui est homogène, et d'aspect très brillant, quoique moins vif que celui du tellure (voir la note ci-dessous).

CB. — Un eutectique. Le polissage seul n'en fait pas apparaître les constituants: il semble alors homogène, et un peu moins brillant que le constituant AB. L'ammoniaque l'attaque en faisant apparaître deux constituants qui se différencient parce que l'un est attaqué plus facilement que l'autre, et parce que leur coloration est légèrement différente.

Ces données fournies par l'examen métallographique permettent d'appuyer de façon remarquable l'explication rationnelle de la courbe thermique: il suffit pour s'en rendre compte de juxtaposer les données des deux séries d'expériences. Les cinq constituants

sont portés dans le tableau ci-dessous qui indique en outre la composition des produits, où ces mêmes constituants ont été observés à l'examen métallographique. Les flèches portées sur notre courbe se rapportent à la place que ces produits y occupent.

|                                                                     | COMPOSITION % D'IODE |       |       |       |       |       |
|---------------------------------------------------------------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                                                     | 29,71                | 48,63 | 54,53 | 59,38 | 66,55 | 75,08 |
| A. Tellure.....                                                     | X                    | X     | X (1) |       |       |       |
| B. Solutions solides Te-TeI <sup>4</sup><br>(composition variable). |                      |       | X     |       |       |       |
| A.B. Solution solide Te-TeI <sup>4</sup><br>(52,5 % d'iode) (1).... | X                    | X     | X     |       |       |       |
| C. Tétraiodure TeI <sup>4</sup> .....                               |                      |       |       | X     | X     | X     |
| C.B. Eutectique TeI <sup>4</sup> — So-<br>lution solide .....       |                      |       |       | X     | X     | X     |

Le produit de composition TeI<sup>2</sup>, fondu et refroidi, laisse cristalliser d'abord du tétraiodure à partir de 215°, la température s'abaisse régulièrement, puis à 176°, 3 se dépose l'eutectique tétraiodure — solution solide jusqu'à complète solidification. Ces deux constituants se retrouvent à l'examen métallographique.

En ce qui concerne la partie de courbe correspondant aux mélanges plus riches en iode que le tétraiodure, elle nous a montré que le tétraiodure de tellure est presque insoluble dans l'iode liquide. L'iode pur fondant à 114°,2 et bouillant à 184°,35 (Ramsay et Young), l'eutectique iode-TeI<sup>4</sup> fond à 113°,2 et bout à 185°. On ne peut pas tracer la courbe de solidification commençante pour

(1) La formation ou la décomposition de la solution solide AB résulte d'une réaction à température constante entre le tellure et le liquide de composition E': ( $n = 2$ ,  $\varphi = 3$ ,  $V = 0$ .)

Dans certaines parties, refroidies plus rapidement, il y a trempe des produits en cours de réaction, et du tellure subsiste en faux équilibre (par exemple dans le produit à 54,53 % d'iode). Lors de l'attaque des surfaces polies, l'eau fait apparaître lentement, sur la surface polie, l'ammoniaque diluée plus rapidement, deux constituants différenciés, l'un inattaquable, restant brillant, et semblable au tellure, l'autre attaquant.

L'aspect métallographique de tels produits nous a trompé au début de nos recherches, et nous a fait faire une erreur d'interprétation sur la véritable nature de cette solution solide, que nous avons prise un moment pour un eutectique. (C. R. 171. 1140. 1920.) Cette erreur a été aussitôt rectifiée. (Bull. Soc. Chim. 29. 512. 1921.)

cette raison, la température nécessaire pour la fusion totale étant plus élevée que le point d'ébullition de la solution saturée. Les chiffres donnés ici par Jaeger et Menke sont donc faux. De même les mesures cryoscopiques d'Olivari d'une part, Beckmann et Hanslian d'autre part, n'ont aucun sens.

En résumé, les points critiques de notre courbe sont les suivants :

|                                                                           | Composition %<br>d'iode  | Point de fusion              |
|---------------------------------------------------------------------------|--------------------------|------------------------------|
| A. Tellure.....                                                           | 0                        | 453°                         |
| A.B. Solution solide tellure-tétraiodure .....                            | 52,5                     | décomposée<br>à 183,5        |
| B. Solutions solides tellure-tétraiodure.....                             | 52,5 à 55                | d°                           |
| C.B. Eutectique tétraiodure :<br>solution solide tellure-tétraiodure..... | 58,7                     | 176,3                        |
| C. Tétraiodure $\text{TeI}^4$ .....                                       | 79,93                    | 280<br>sous pression         |
| D. Eutectique iode-tétraiodure.                                           | Traces de $\text{TeI}^4$ | 113,5<br>Ébullition : 183    |
| E. Iode.....                                                              | 100                      | 114,2<br>Ébullition : 184,35 |

Le corps de formule  $\text{TeI}^2$  n'a donc pas la nature d'un composé défini. Il se présente comme un mélange de deux substances : du tétraiodure et une solution solide de tellure et de tétraiodure, tous deux partiellement mêlés en un eutectique. L'analyse thermique et la métallographie appuient cette conclusion.

2° ETUDE DE LA VAPORISATION. — Nous avons indiqué sommairement dans notre exposé bibliographique que Wright, mesurant directement les tensions de vapeur de mélanges d'iode et de tellure, avait été conduit à admettre l'existence d'un seul composé défini  $\text{TeI}^4$ . Voici les résultats de ses expériences :

| Composition<br>du produit initial | Iode<br>% | Température | Tension<br>de vapeur |
|-----------------------------------|-----------|-------------|----------------------|
| 1 <sup>o</sup> Iode pur.....      | 100       | 99°6        | 44,2                 |
| 2 <sup>o</sup> Iode.....          | 100,0     |             |                      |
| Tellure .....                     | 7,3       | 100°4       | 45                   |
| 3 <sup>o</sup> Iode.....          | 100,0     |             |                      |
| Tellure .....                     | 8,9       | 100°2       | 45,4                 |
| 4 <sup>o</sup> Tétraiodure.....   | 79,93     | 150°        | nulle                |

Aucune mesure n'a été faite sur des mélanges moins riches en iode que le tétraiodure : les faits énoncés n'apportent donc aucune donnée sur le composé hypothétique  $\text{TeI}^2$ . Du fait que les tensions mesurées sont sensiblement les mêmes pour les produits 2 et 3 que pour l'iode, l'auteur conclut que dans aucun cas les produits de fusion de l'iode et du tellure ne donnent de solution solide. Nous avons montré antérieurement que cette conclusion est erronée dans sa généralité : entre 80 % d'iode et l'iode pur, zone étudiée ici, il y a une solubilité très faible du tétraiodure dans l'iode, et abaissement de la tension, non constaté par les expériences trop peu sensibles de Wright, indiqué précédemment dans nos propres essais par l'accroissement du point d'ébullition de l'iode.

La mesure directe et précise des tensions de vapeur d'iode est d'ailleurs délicate : la méthode suivie par Wright est celle d'Ostwald, consistant à mesurer la quantité de substance nécessaire pour saturer un certain volume d'air : elle s'appliquerait difficilement à la mesure de tensions faibles. Nos propres expériences que nous allons décrire, démontreront d'ailleurs l'erreur que l'on ferait en voulant tirer des conclusions des mesures directes de tension, la vaporisation étant toujours accompagnée de dissociation, et les lectures faites se rapportant à deux phénomènes superposés.

Le tétraiodure de tellure et les produits d'iode et de tellure moins riches en iode que ce dernier commencent à émettre des vapeurs vers 120°, contrairement à l'affirmation de Wright qui donne 150°. A cette dernière température, les vapeurs émises sont seulement plus considérables.

Pour étudier la vaporisation des mélanges d'iode et de tellure nous avons eu recours à une méthode indirecte d'un usage très simple et rapide. Le principe est de chauffer dans le vide à des températures aussi basses que possible des mélanges de compositions différentes, et d'étudier les fractions obtenues dans cette opération.

Parmi les produits ayant été soumis à l'analyse thermique, et examinés au microscope, donc de *composition et de constitution connues nettement*, nous avons prélevé sept mélanges de compositions différentes.

Après pulvérisation et tamisage (tamis N° 50), un poids connu de chacun de ces produits a été placé dans un tube de verre qui fut scellé après qu'on y eut fait le vide. Les tubes furent disposés en faisceau et placés dans un thermostat constitué de la façon suivante :

Une masse d'aluminium obtenue par moulage dans un creuset de terre, ayant la forme d'un récipient ouvert, présente les caractéristiques suivantes : diamètre extérieur : 65 m/m, hauteur 80 m/m, épaisseur 12 m/m, épaisseur du fond 20 m/m. On la met à l'intérieur d'un four Le Roy n° 2, et on l'entoure de sable fin. Les tubes y sont placés, la partie supérieure étant sortie du four, et l'on remplit les espaces libres avec de la poudre d'aluminium ou de zinc. A l'aide d'amiante, on bouche les points par où le sable ou la poudre pourraient s'écouler, et l'on couche le four avec une inclinaison d'environ 45°. On peut placer un thermomètre au milieu du faisceau de tubes pour en prendre la température. Le four ainsi disposé est monté en série sur un groupe de plusieurs fours fai-

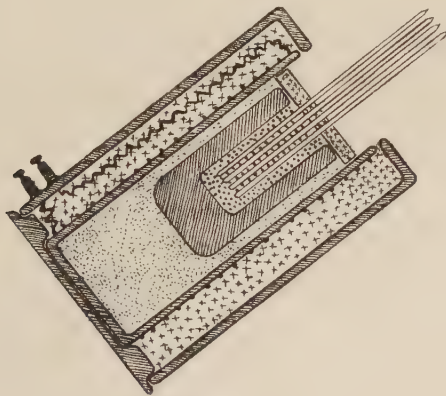


Fig. 40.

sant résistance fixe, et d'une résistance métallique réglable. Dans ces conditions, sous 1 ampère 5, la température de la masse atteignait 150° de façon sensiblement invariable.

Deux séries d'essais furent faits, l'un à  $150^{\circ}$ , l'autre à  $170^{\circ}$ , températures où les produits restent entièrement solides. La chauffe a duré 80 heures dans l'expérience à  $150^{\circ}$ , 5 h. 30 dans celle à  $170^{\circ}$ .

En fin d'expérience, chaque tube renfermait trois produits différents : un résidu, un produit A déposé en un point correspondant à la sortie du four où la température était voisine de  $100^{\circ}$ , un produit B formant de gros cristaux dans les parties les plus froides du tube. Les produits B sont constitués par de l'iode pur, les produits A par du tétraiodure pur.

Voici, à titre d'exemple, les analyses des produits A et B obtenus dans l'expérience à  $150^{\circ}$  :

| Composition initiale<br>du produit chauffé<br>Iode % | Produit A.<br>Teneur en iode %<br>Théorie pour $\text{Te I}^4$<br>79,93 | Produit B.<br>Iode % |
|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|----------------------|
|                                                      | —                                                                       |                      |
| 30                                                   | 79,96                                                                   | 98,69                |
| 45                                                   | 80,10                                                                   | 100,04               |
| 54,53                                                | 80,10                                                                   | 99,34                |
| 59,38                                                | 79,78                                                                   | 100,80               |
| 66,55 ( $\text{Te I}^2$ )                            | 80,06                                                                   | 101,70               |
| 75,08                                                | 80,03                                                                   | 101,60               |
| 79,93 ( $\text{Te I}^4$ )                            | 79,90                                                                   | 99,74                |

Dans les essais à  $170^{\circ}$ , la teneur en iode des produits B variait de 79,84 à 80,07, et correspondait donc aussi à la composition du tétraiodure.

Ces résultats montrent que, dans tous les cas, deux phénomènes se superposent : sublimation du tétraiodure et dissociation. Les quantités de tétraiodure et d'iode sont fonction, la première de la sublimation, la seconde de la dissociation. Elles ne permettent pas d'apprécier avec quelque exactitude les tensions, car elles sont seulement fonction de la vitesse d'établissement des équilibres, elle-même dépendante de nombreux facteurs, mais leurs variations dans chaque série d'expériences parallèles permettent d'établir une série de courbes utiles. On peut ainsi tracer les courbes de vitesses de vaporisation, et celles qui sont relatives à la composition des vapeurs émises.

C'est ainsi que chaque partie ayant été pesée dans chaque tube, les résultats numériques suivants ont pu être obtenus :

1° Température 150°. — Durée du chauffage : 80 heures.

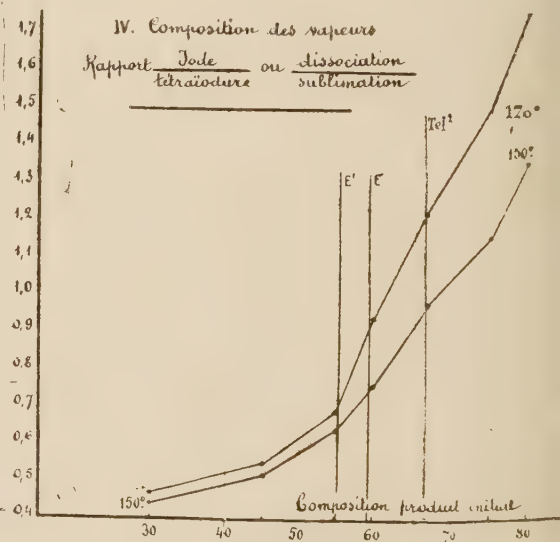
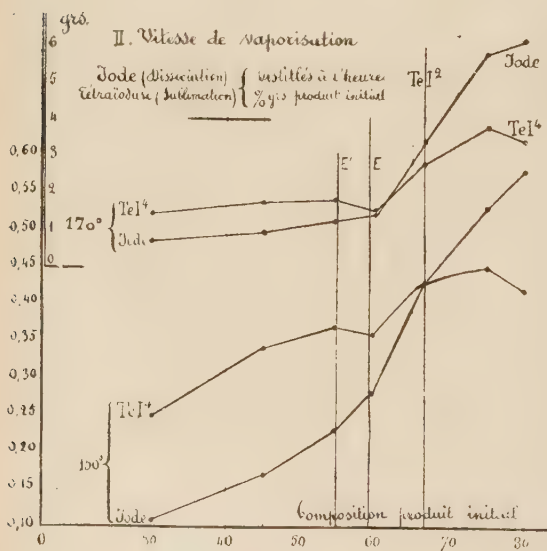
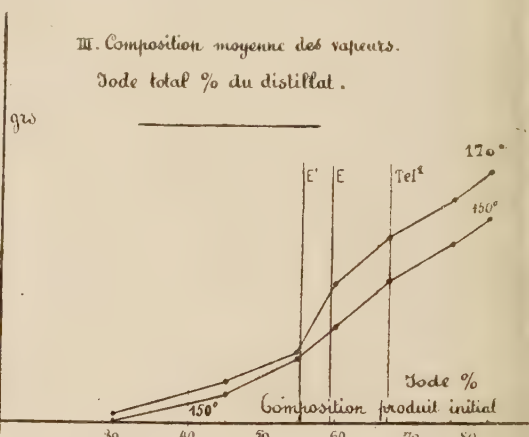
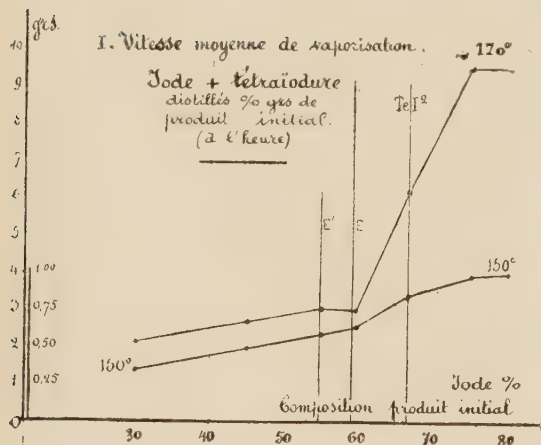
| N <sup>o</sup><br>d'ordre | Produit                       | Produit distillé                                             |                                                                      |          |                                                                |                                |
|---------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------|
|                           | initial.                      | Distillat<br>total<br>à l'heure 0 0<br>du produit<br>initial | Quantités distillées<br>à l'heure pour 100 gr.<br>du produit initial |          | Composition<br>moyenne<br>de<br>la vapeur<br>émise<br>Iode 0 0 | Rapport<br>Iode<br>Tétraïodure |
|                           | Composit.<br>Iode 0 0         |                                                              |                                                                      |          |                                                                |                                |
|                           |                               |                                                              | Tétraïodure                                                          | Iode     |                                                                |                                |
|                           |                               |                                                              | Courbe 1                                                             | Courbe 2 |                                                                |                                |
| 1                         | 30                            | 0,36                                                         | 0,23                                                                 | 0,11     | 86,05                                                          | 0,44                           |
| 2                         | 45                            | 0,51                                                         | 0,34                                                                 | 0,17     | 86,81                                                          | 0,52                           |
| 3                         | 54,53                         | 0,60                                                         | 0,37                                                                 | 0,23     | 87,76                                                          | 0,64                           |
| 4                         | 59,38                         | 0,64                                                         | 0,36                                                                 | 0,28     | 88,61                                                          | 0,76                           |
| 5                         | 66,55<br>(Te I <sup>2</sup> ) | 0,86                                                         | 0,43                                                                 | 0,43     | 89,86                                                          | 0,98                           |
| 6                         | 75,08                         | 0,98                                                         | 0,45                                                                 | 0,53     | 90,78                                                          | 1,16                           |
| 7                         | 79,93<br>(Te I <sup>3</sup> ) | 1,00                                                         | 0,42                                                                 | 0,58     | 91,51                                                          | 1,36                           |

2° Température 170°. — Durée du chauffage : 5 h. 30.

| Nos<br>d'ordre          | Produit<br>initial            | Produit distillé                                             |                                                                      |             |                                                                |         |
|-------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-------------|----------------------------------------------------------------|---------|
|                         |                               | Distillat<br>total<br>à l'heure 0/0<br>du produit<br>initial | Quantités distillées<br>à l'heure pour 100 gr.<br>du produit initial |             | Composition<br>moyenne<br>de<br>la vapeur<br>émise<br>Iode 0 0 | Rapport |
|                         | Tétraïodure                   |                                                              | Iode                                                                 | Iode        |                                                                |         |
|                         |                               |                                                              |                                                                      | Tétraïodure |                                                                |         |
|                         |                               |                                                              |                                                                      | Iode        |                                                                |         |
| Composition<br>Iode 0 0 | Courbe 1                      | Courbe 2                                                     | Courbe 2                                                             | Courbe 3    | Courbe 4                                                       |         |
| 1                       | 30                            | 2,16                                                         | 1,47                                                                 | 0,69        | 86,23                                                          | 0,47    |
| 2                       | 45                            | 2,69                                                         | 1,73                                                                 | 0,96        | 87,13                                                          | 0,55    |
| 3                       | 54,53                         | 3,09                                                         | 1,82                                                                 | 1,27        | 87,87                                                          | 0,69    |
| 4                       | 59,38                         | 3,02                                                         | 1,55                                                                 | 1,47        | 89,72                                                          | 0,94    |
| 5                       | 66,55<br>(Te I <sup>2</sup> ) | 6,18                                                         | 2,78                                                                 | 3,40        | 90,98                                                          | 1,22    |
| 6                       | 75,08                         | 9,55                                                         | 3,81                                                                 | 5,74        | 92,01                                                          | 1,50    |
| 7                       | 79,93<br>(Te I <sup>3</sup> ) | 9,49                                                         | 3,43                                                                 | 6,06        | 92,77                                                          | 1,76    |

En ce qui concerne plus spécialement le produit de composition  $\text{Tel}^2$  (66,55% d'iode), voici les chiffres indiquant la composition moyenne des vapeurs émises dans des conditions différentes :

| Température | Conditions d'expérience            | Composition de la vapeur<br>Iode % |
|-------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 150°        | Vide (tableau ci-dessus)           | 89,86                              |
| 170°        | d° d°                              | 90,98                              |
| 220°        | Vide                               | 94,30                              |
| 150°        | Dans un courant de $\text{CO}_2$ . | 94,42                              |



L'ensemble de nos résultats permet les conclusions suivantes :

1° Les courbes présentent un point anguleux au voisinage des points E ou E' de la courbe thermique, ce qui est lié à ce que, à gauche de E', tout le tétraiodure est à l'état de solution solide (zone 1) ; entre E et E', une partie est sous forme d'eutectique (zone 2, très courte) ; à droite du point E, il existe du tétraiodure libre (zone 3). A chacun de ces états particuliers correspondent des constantes de vaporisation.

2° La vaporisation (courbe I) s'accroît quand la température s'élève et quand le produit s'enrichit en iode. Le système est en effet divariant (3 constituants et trois phases), comme le montre l'application de la règle des phases aux faits observés ici pour la vaporisation :

Constituants indépendants : trois (tellure, tétraiodure et iode, puisqu'il y a dissociation) ; phases : trois :

|                           | Zone 1 | Zone 2 | Zone 3 |
|---------------------------|--------|--------|--------|
|                           | —      | —      | —      |
| Tellure (solide).....     | X      |        |        |
| Solution solide.....      | X      | X      | X      |
| Tétraiodure (solide)..... |        | X      | X      |
| Vapeur.....               | X      | X      | X      |

Pour les trois zones,  $n + 2 - \varphi = 2$ . La tension doit donc être fonction de la composition et de la température.

3° A droite du point E', la dissociation s'accroît plus vite que la sublimation, ce qui se manifeste par le croisement des courbes II dans chacune des expériences, et en outre par l'allure des courbes III et IV, qui s'écartent nettement l'une de l'autre à partir du point E'.

4° On n'observe aucune anomalie des courbes au point correspondant à la composition  $\text{TeI}^2$ , ce qui démontre par un nouvel argument l'inexistence de ce corps comme composé défini.

En résumé, l'ensemble de notre étude démontre que l'iode et le tellure ne se combinent l'un à l'autre que pour donner un seul composé défini : le tétraiodure  $\text{TeI}^4$ . Ni par fusion, ni par sublimation, on ne peut obtenir les corps  $\text{TeI}^2$  et  $\text{TeI}^6$  indiqués par Berzélius.

### Étude du tétraiodure de tellure.

Nous avons rappelé plus haut la bibliographie de ce composé, dont nous avons repris l'étude détaillée. Au cours de l'étude critique des procédés employés jusqu'ici pour le préparer, nous avons constaté que le tétraiodure est dissocié bien avant sa fusion : sa préparation par fusion des deux éléments en proportions théoriques ne peut donner un produit sans excès de tellure. En opérant comme l'indique Wright, avec léger excès d'iode, on ne peut enlever complètement celui-ci par un courant d'air à 100°. D'autre part, les procédés qui conduisent à obtenir le tétraiodure en présence de l'eau ne peuvent donner un produit pur, car le tétraiodure est hydrolysable. Si l'on opère en présence d'un excès d'acide iodhydrique, celui-ci se décompose en partie lorsque l'on veut l'éliminer, et il laisse un produit souillé d'iode difficile à purifier parfaitement. Le passage par l'iodhydrate, corps très hygroscopique, ne paraît pas non plus avantageux, à cause de la manipulation difficile de ce corps et de sa décomposition délicate.

Nous avons pu obtenir le tétraiodure de tellure par deux méthodes nouvelles :

1° L'étude thermique du système iode-tellure nous a montré que le tétraiodure est presque complètement insoluble dans l'iode liquide, et qu'il ne se forme pas entre ces deux corps de solution solide. En faisant réagir l'iode en excès sur du tellure finement pulvérisé, et laissant refroidir le mélange très lentement, on obtient une masse constituée par des cristaux de tétraiodure, liés par des cristaux d'iode. Cette masse, concassée, est soumise, dans un extracteur spécial (1), à un épuisement méthodique par le tétrachlorure de carbone fréquemment renouvelé. Le résidu est constitué par du tétraiodure présentant à l'analyse une composition très voisine de la théorie : (Iode % : 79,53, 79,81, 80,15, 80,07, 80,10).

Les analyses précédentes sont satisfaisantes et il est intéressant de comparer leurs résultats aux rares chiffres fournis par les quelques auteurs qui ont préparé le tétraiodure de tellure :

---

(1) KUMAGAWA et SUTO, *Bioch. Zeitsch.* t. 8, p. 220, 1908.

| Auteurs                           | Tellure %      | Iode %             |
|-----------------------------------|----------------|--------------------|
| Théorie pour $\text{TeI}_4$ ..... | 20,07          | 79,93              |
| Berzélius .....                   | aucune analyse |                    |
| Guthier et Flury .....            |                | 80,47              |
|                                   |                | 78,98              |
|                                   |                | 80,75              |
|                                   |                | 80,11              |
|                                   | 20,09          | 79,92              |
| Metzner .....                     |                | 80,00 <sup>1</sup> |
|                                   |                | 78,91 <sup>2</sup> |
| Jaeger et Menke.....              | aucune analyse |                    |
| Menke .....                       | aucune analyse |                    |
| Wright.....                       | 19,94          |                    |
|                                   | 19,51          |                    |

On voit que trois auteurs qui ont étudié le tétraiodure ne l'ont pas analysé. Wright n'a dosé que le tellure; la moyenne de deux analyses donne 19,72. Metzner n'a dosé que l'iode: proportion trouvée 78,91 (différence en moins avec la théorie 1,26%). Les analyses de Guthier et Flury sont plus nombreuses, mais sauf une qui donne des résultats théoriques, les autres s'éloignent des chiffres attendus de 0,23 à 1,17%. Le mémoire de ces derniers auteurs porte d'ailleurs la phrase suivante: «... la purification et l'analyse du tétraiodure présentent des difficultés très grandes devant lesquelles échoua notre projet » (de mesurer de façon indiscutable le rapport des poids atomiques de l'iode et du tellure).

Ces faits montrent que le tétraiodure parfaitement pur n'a probablement jamais été préparé. La difficulté est grande en effet, ainsi que nous avons pu nous en rendre compte, car le produit que nous avons précédemment obtenu et analysé, qui ne cède plus d'iode au tétrachlorure de carbone bouillant, lui en cède au contraire des traces, si on le pulvérise dans un mortier au sein de ce dissolvant (environ 1/100.000<sup>e</sup> du tétraiodure mis en jeu). La quantité est trop faible pour être sensible aux analyses. Toutes les méthodes classiques où l'on fait agir sur le tellure ou l'oxyde de l'iode ou de l'acide iodhydrique concentré ne peuvent pas fournir un résultat meilleur, par la difficulté d'avoir des produits homogènes si les corps agissent en

(1) METZNER. *C. R.* 124. 1448. 1897.

(2) METZNER. *Thèse Sciences*. p. 33. 1898.

proportions moléculaires ou par celle d'éliminer l'iode en excès, s'il y a lieu.

2° L'étude de la vaporisation du système iode-tellure nous a conduit d'autre part à isoler un produit répondant très exactement à la formule  $\text{TeI}^4$ . Les cristaux de tétraiodure se déposent à 100° environ, aux dépens d'une vapeur renfermant un excès d'iode, qui, lui, ne se dépose pas à cette température, et qui, de plus, comme nous l'avons montré antérieurement, ne donne pas de solution solide avec le tétraiodure. Finement pulvérisés, ces cristaux ne cèdent pas d'iode au tétrachlorure de carbone.

Les conditions donnant les meilleurs résultats sont réalisées en chauffant dans des tubes scellés à 150°-160° pendant plusieurs heures le tétraiodure obtenu par notre premier procédé décrit. On réalise ainsi une purification qui fournit 30 gr. de produit purifié pour 100 gr. de produit initial. En chauffant plus haut, l'opération est plus rapide, mais le rendement en tétraiodure pur diminue.

*Analyse.* — L'analyse du tétraiodure de tellure est délicate.

A. *Dosage de l'iode.* — Le corps est dissous dans la potasse pure, et la solution est diluée à 250 cc. On neutralise sensiblement par l'acide nitrique pur, en se servant comme indicateur de l'oxyde tellureux contenu dans la solution (il précipite d'abord, puis se dissout à l'état de sel), on ajoute un excès de nitrate d'argent, puis acidule par 25 cc. d'acide nitrique quadrihydraté. On porte à l'ébullition sans maintenir celle-ci, et abandonne au repos.

Le précipité d'iodure d'argent est pesé.

Nous avons reconnu la nécessité de faire la précipitation en milieu très acide, pour éviter que le précipité argentique entraîne avec lui du tellure, ce qui se produit, dans la proportion de 2 à 3 %, en milieu peu acide.

B. *Dosage du tellure.* — Le tellure est pesé, à l'état de sulfate basique, selon la méthode de Metzner. Dans un creuset de platine, on fait agir sur le tétraiodure de l'acide sulfurique très pur, en élevant progressivement la température jusqu'à l'élimination complète de l'acide, comme nous l'avons indiqué plus haut avec détails.

Les chiffres suivants ont été obtenus dans l'analyse du tétraiodure obtenu par vaporisation :

|                 | Iode % | Tellure % |                                             |
|-----------------|--------|-----------|---------------------------------------------|
| Théorie.....    | 79,93  | 20,07     | (poids atomique : I = 126,92<br>Te = 127,5) |
| Trouvé : I..... | 80,12  | 20,14     | } échantillon moyen de 5 opérations.        |
| II....          | 79,76  |           |                                             |
| III....         |        |           |                                             |
| IV...           |        | 19,85     | échantillon provenant d'une opération.      |
| V....           | 79,77  | 19,84     | échantillon provenant d'une opération.      |

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — Obtenu par fusion, le tétraiodure se présente en petits cristaux noirs brillants, par sublimation en lamelles foliacées ayant l'aspect et la couleur du graphite. Ces lamelles peuvent atteindre 4 à 5 millimètres de longueur. Il ne fond pas sous la pression ordinaire sans se décomposer. La fusion en tube scellé a été observée à 280°. La densité (1) a été prise à 15° dans le tétrachlorure de carbone, par la méthode qui a été décrite plus haut. Voici les chiffres trouvés :

5,064 5,05 5,054

soit pour la moyenne des trois déterminations : 5,056. Le tétraiodure est volatil et décomposable un peu au-dessus de 100° ; la vapeur émise renferme toujours un excès d'iode, correspondant à une dissociation. Nous avons montré antérieurement que, par élévation de température, la dissociation croît plus vite que la sublimation.

Il est peu soluble dans l'alcool, l'acétone, l'acétate d'amyle, insoluble ou très peu soluble dans l'éther, l'acide acétique, le chloroforme, le sulfure de carbone et le tétrachlorure de carbone.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — La facile dissociation du tétraiodure limite aux basses températures les actions chimiques à

---

(1) Jaeger et Menke ont seuls, à notre connaissance, donné quelques constantes physiques de leur produit. Comme point de fusion, ils donnent d'abord 259°, pour reconnaître ensuite que cette mesure ne peut être faite en vase ouvert. Comme densité, ils indiquent 8,403 (?). Leur produit, dont ils ne donnent aucune analyse, ne pouvait qu'être très impur.

envisager. Au-dessus de 100°, le corps réagit comme un mélange d'iode et de tellure.

L'hydrogène est sans action sensible jusqu'à 150°.

Le chlore et le brome l'attaquent rapidement à froid, pour déplacer l'iode.

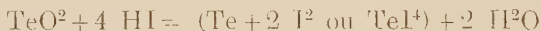
L'eau froide attaque lentement, l'eau chaude plus vite, en donnant de l'acide iodhydrique qui se dissocie bientôt et libère de l'iode.

L'air humide est sans action sur le tétraiodure. Abandonné à l'air pendant trois semaines, son poids et sa composition restent constants.

Mis en expérience : 0,1410.

Après 3 semaines : 0,1408 (composition : 80,15 % d'iode).

Les alcalis, potasse, soude, ammoniacque, l'attaquent en donnant un tellurite et un iodure alcalins, faits que plusieurs auteurs avaient déjà signalé. La solution alcaline obtenue, acidulée par l'acide sulfurique ou chlorhydrique, fournit une précipitation de tellure et d'iode plus ou moins combinés. C'est que l'acide iodhydrique et l'oxyde  $\text{TeO}^2$  libérés peuvent réagir l'un sur l'autre, selon l'équation suivante :



Cette réaction peut être réalisée directement, en acidulant un mélange d'un tellurite et d'un iodure alcalins.

Les sulfures alcalins dissolvent rapidement le tétraiodure. Il se forme un iodure alcalin et un sulfosel soluble, que les acides décomposent en précipitant du sulfure de tellure noir.

Les acides sulfurique, chlorhydrique et nitrique attaquent très lentement à froid, plus vite à chaud, en libérant de l'iode. Par l'acide nitrique fumant, la réaction est rapide et complète : l'iode précipite, le tellure entre en solution à l'état de nitrate.

L'acide iodhydrique dissout le tétraiodure, en donnant un iodhydrate, les iodures alcalins en donnent des sels doubles.

L'alcool anhydre dissout un peu le tétraiodure. S'il est hydraté, il se fait de l'iodure d'éthyle.

L'ammoniac gazeux anhydre l'attaque vivement à froid, même à  $-80^\circ$ , suivant une réaction fortement exothermique. Il ne se dégage aucun gaz, et le composé solide produit est de

couleur jaune. Des essais préliminaires nous ont montré qu'il se forme de l'iodure d'ammonium à côté d'un corps qui, desséché dans le vide, conserve sa coloration jaune, et est altérable par les solutions alcalines, telles que la potasse et l'ammoniaque. Dans une expérience, le produit bien privé d'ammoniac a fait violemment explosion, tandis qu'on déplaçait simplement le tube qui le renfermait.

Pour essayer d'en faire l'analyse, nous avons opéré de la façon suivante : Nous avons utilisé (fig. 15) un tube de verre à double branche AB (diamètre intérieur 10 mm., longueur jusqu'au raccordement : environ 10 cm.). La branche A porte, à 4 cm. de son fond, 4 groupes de pointes rentrantes de Vigreux. Dans les espaces limités par ces pointes, on tasse du coton hydro-

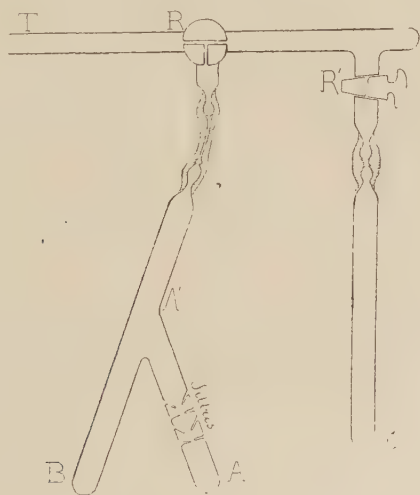


Fig. 15.

phile préalablement lavé à l'éther et soigneusement desséché. A la partie inférieure de la branche A, on met un poids connu de tétraiodure (1).

Le tube AB porte, par une ligature, un tube de caoutchouc à vide qui le met en rapport avec un réservoir de verre C conte-

(1) En réalité, un tube AA', ouvert aux deux extrémités, a été muni de coton, puis, du côté A, on a introduit le tétraiodure, on a scellé A et soudé A' au tube B.

nant de l'ammoniac liquide, dans lequel on a mis un fragment de sodium pour être sûr de sa parfaite dessiccation. Deux robinets sont disposés en R et R'.

On refroidit le tube C dans l'air liquide, R et R' étant ouverts. On fait le vide et abandonne plusieurs heures au repos pour que les traces d'eau pouvant exister dans l'appareil viennent se condenser en C. On laisse l'ammoniac se réchauffer et se dégager par la trompe, R étant disposé pour isoler le tube AB. L'eau condensée donne avec le sodium de l'hydrogène, qu'on élimine par la trompe, en refroidissant de nouveau l'ammoniac dans l'air liquide.

L'appareil à ce moment est sec. Il contient les deux corps qu'on veut faire réagir :  $\text{TeI}^4$  (en A),  $\text{NH}^3$  (en C). Laisant réchauffer C et refroidissant A à  $-80^\circ$ , on produit leur réaction. On condense en A un excès d'ammoniac qui se liquéfie. On agite de temps en temps pour homogénéiser la pâte formée. Renversant le tube AB entièrement refroidi à  $-80^\circ$ , on décante la liqueur ammoniacale de A dans B. Les filtres retiennent le produit insoluble dans l'ammoniac. On redistille le gaz ammoniac de B dans A refroidi à  $-80^\circ$ , et renouvelle ainsi environ 15 fois ce lavage. Finalement, on laisse entièrement réchauffer AB et refroidit C dans l'air liquide : tout l'ammoniac qui n'a pas réagi vient s'y condenser.

On a donc ainsi fait la réaction dans le vide, on a lavé, filtré et séché dans le vide et à l'abri de toute trace d'eau.

Voici les observations faites au cours d'une expérience :

Poids de  $\text{TeI}^4$  : 0.3237.

Gaz dégagé dans la réaction : néant.

En B, sel blanc bien cristallisé : c'est de l'iodure d'ammonium. On y dose l'iode et l'ammoniac. Rapport  $\text{I}/\text{NH}^3$  trouvé : 7,41. Théorie pour  $\text{NH}^4\text{I}$  : 7,47.

En A, produit jaune explosif. Ce produit renferme tout le tellure mis en jeu, de l'iode, et il libère de l'ammoniac par la potasse (ammoniac libéré : 0,0081).

La présence de l'iode restant en proportion assez notable dans ce produit rend complexe l'étude de la réaction. D'autre part, en raison du caractère explosif du corps formé, nous avons abandonné l'étude approfondie de la question posée ici. Le pro-

duit de réaction est peut-être identique à celui obtenu par Metzner, par action de l'ammoniac sur le tétrachlorure.

Le sodammonium réduit énergiquement le tétraiodure. Il se dégage de l'hydrogène. Il se forme, à côté d'iodures alcalins, du tellure, si le sodammonium n'est pas en excès, et un tellurure de sodium dans le cas contraire.

Les gaz hydrogène phosphoré et hydrogène arsénié ne réagissent sur le tétraiodure que bien au-dessus de  $100^{\circ}$ , température où ce composé est dissocié. Les produits obtenus sont pour cette raison les mêmes que ceux donnés par ces mêmes gaz avec l'iode : de l'iodure de phosphonium ou des iodures de phosphore et de l'hydrogène avec l'hydrogène phosphoré, de l'iodure d'arsenic et de l'hydrogène avec l'hydrogène arsénié.

En résumé, nous avons pu préparer du tétraiodure de tellure très pur. La grande stabilité de ce corps, sa manipulation facile font qu'il peut être utile pour servir de base à la préparation de certains dérivés du tellure.

---

## CHAPITRE IV

### BROMURES DE TELLURE

Alors que nous avons vu plusieurs auteurs discuter la nature définie du sous-iodure de tellure,  $\text{TeI}^2$ , personne n'a jamais, à notre connaissance, émis l'idée que le sous-bromure de tellure et le sous-chlorure puissent être autre chose que des composés bien définis, et cependant cette hypothèse devrait s'imposer par analogie.

En réalité, l'étude thermique du système iode-tellure est relativement facile, ce qui n'a pas empêché que les premiers auteurs qui l'ont tentée ont apporté, à la suite d'expériences imparfaites, des résultats insuffisants. En abordant l'étude parallèle du système brome-tellure, les difficultés s'accroissent, parce que les mélanges sont altérables par l'humidité, et qu'il est très difficile pour cela de les manipuler à l'air; il est possible que ce soit ce caractère qui ait empêché jusqu'ici d'aborder cette étude.

Nous examinerons tout d'abord l'état de la question des bromures de tellure, telle qu'elle se présentait au début de nos recherches. L'étude des combinaisons de brome et de tellure n'a pas suscité beaucoup de travaux. Deux bromures sont couramment indiqués, le sous-bromure  $\text{TeBr}^2$  et le tétrabromure  $\text{TeBr}^4$ .

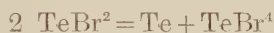
**SOUS-BROMURE  $\text{TeBr}^2$ .**— Berzélius (1) a décrit deux bromures, le tétrabromure et un sous-bromure très comparable au sous-chlorure. Sur ce dernier, il donne peu de détails: « On peut  
« fondre le bromure avec du tellure en poudre en toutes propor-  
« tions, et tout ce que j'ai dit à l'occasion du chlorure trouve  
« ici son application. Si l'on distille un pareil composé, on obtient  
« une combinaison d'un degré déterminé, qui fournit un gaz  
« violet et ensuite un sublimé noir; le dernier peut s'obtenir en

---

(1) BERZELIUS, *Ann. Ch. Phys.* (2) 58, 270, 1837.

« aiguilles noires déliées. Le sous-bromure se fond facilement, il « est noir; sa cassure n'est pas cristalline, il n'a pas d'éclat « particulier, et l'eau le décompose. La description du sous- « chlorure peut aussi bien servir pour le sous-bromure. »

Brauner (1) a préparé plus tard le sous-bromure, simplement en vue de l'analyser, au cours d'un travail très important sur le poids atomique du tellure. La sublimation dans le vide d'un mélange de tétrabromure et de tellure lui a fourni des aiguilles d'un bel éclat mat. Voici les caractères qu'il en donne : C'est un corps extrêmement hygroscopique, très vite altéré par l'humidité atmosphérique, il serait en partie soluble, sans altération, dans une solution concentrée d'acide tartrique, avec coloration brun-verdâtre. Cette solution, diluée, laisse précipiter du tellure et prend la coloration jaune des solutions de tétrabromure. Il y aurait alors destruction selon la formule :



Un grand excès d'eau décolore la solution en formant de l'acide bromhydrique et du tartrate de tellure. Les analyses du produit de Brauner lui ont fourni des chiffres correspondant, approximativement, avec la formule  $\text{TeBr}^2$ . Comme l'a fait remarquer Metzner (2), cette analyse présente d'ailleurs de grandes difficultés.

Les constantes physiques données pour le sous-bromure sont très variables : il fond à  $280^\circ$  environ (Carnelley et Williams (3)). à environ  $210^\circ$  (Brauner). Il bout à  $339^\circ$  (Carnelley et Williams),

Gernez (4) a observé que les vapeurs violettes qui laissent déposer le produit de composition  $\text{TeBr}^2$  possèdent un spectre d'absorption caractéristique, dont les raies les plus remarquables sont dans le rouge et le jaune.

**TÉTRABROMURE  $\text{TeBr}^4$ .** — Berzélius l'a préparé par union des éléments à la température ordinaire. Il est de couleur jaune brûlé, sublimable, lentement altéré par l'humidité de l'air. L'action de l'eau donnerait de l'acide bromhydrique et un sel

(1) BRAUNER. *Monatsh. f. Ch.* 10. 454. 1889.

(2) METZNER. *Thèse Sciences.* p. 76. 1898.

(3) CARNELLEY et WILLIAMS. *J. Chem. Soc.* 35. 563. 1879; 37. 125. 1880.

(4) GERNEZ. *C. R.* 74. 1190. 1870.

basique, décomposable lui-même par une plus grande quantité d'eau. Par évaporation au bain-marie, il resterait un sel basique.

Le point de fusion du tétrabromure n'a pas été déterminé.

Ce corps a été préparé par de nombreux auteurs qui ont surtout utilisé la formation du tétrabromure à partir des éléments, pour déterminer le poids atomique du tellure.

Les divergences sur les propriétés du sous-bromure, nos résultats précédemment acquis pour le sous-iodure de tellure, nous ont fait penser qu'il y aurait intérêt à être fixé exactement sur la nature de ce composé. Nous avons donc repris l'étude méthodique du système brome-tellure, en appliquant les procédés suivis pour les iodures : analyse thermique, métallographie, étude de la vaporisation.

### **Etude du sous-bromure $\text{TeBr}^2$**

*Analyse thermique et métallographie.* — Le brome et le tellure se combinent à la température ordinaire, pour donner le tétrabromure  $\text{TeBr}^4$ . Le brome ne dissolvant pas sensiblement ce dernier, l'étude thermique se réduit à celle du système  $\text{Te-TeBr}^1$ . La courbe a pu être tracée dans toutes ses parties, en évitant pendant les déterminations l'action de l'air et celle de l'humidité atmosphérique, en opérant comme nous l'avons fait pour le système iode-tellure. Nous donnons ci-contre l'ensemble des chiffres trouvés et la courbe correspondante.

Le brome utilisé dans ces essais était du brome commercial que nous avons purifié d'abord par lavages répétés à l'eau, puis à l'eau chargée de bromure de potassium. Après décantation et dessiccation sur l'acide sulfurique, on a réalisé plusieurs distillations fractionnées sur du bromure de potassium sec, dans un appareil tout en quartz, en rejetant chaque fois les têtes et les queues de distillation. Le produit obtenu était exempt d'iode.

Les expériences ont été faites dans l'ordre de classement des chiffres et des lettres qui les désignent, I-A, I-B..., le passage d'une expérience à l'autre étant fait par addition au mélange, soit de tellure, soit de tétrabromure. Lorsque l'on est parti d'un mélange initial nouveau, le chiffre précédant la lettre indicatrice est avancé d'une unité, 2-A, et l'expérience est poursuivie comme

précédemment, 2-A, 2-B... La répétition et la variété des déterminations assure la rigoureuse exactitude des points singuliers observés.

L'analyse thermique ne met en évidence qu'un composé: le

| Numéro<br>d'ordre | Brome<br>%           | Solidification<br>commençante | Palier<br>AB | Palier<br>CB | Trai-<br>nage<br>en fin<br>de<br>cristalli-<br>sation | Durée % gr. en min. |      |               |
|-------------------|----------------------|-------------------------------|--------------|--------------|-------------------------------------------------------|---------------------|------|---------------|
|                   |                      |                               |              |              |                                                       | AB                  | CB   | Trai-<br>nage |
|                   |                      | Tellure pur.....              | 453°         |              |                                                       |                     |      |               |
| 1. P              | 4,60                 | 423°                          | 224°         |              |                                                       |                     |      |               |
| 1. O              | 9,59                 | 396                           | 224          |              |                                                       |                     |      |               |
| 1. N              | 15,79                | 350                           | 224          |              |                                                       | 25                  |      |               |
| 1. M              | 21,37                | 288                           | 225          |              |                                                       | 28                  |      |               |
| 4. L              | 21,84                | 255                           | 224,5        |              |                                                       | 34                  |      |               |
| 4. J              | 26,20                | 241                           | 225          |              | 219°                                                  | 23                  |      | 10            |
| 1. K              | 28,24                | 229,5                         | 223,5        |              | 204                                                   | 11                  |      | 34            |
| 1. I              | 29,41                | (S) 322,5                     |              | (S) 200°     |                                                       |                     | 8    |               |
| 1. H              | 32,31                | (S) 218                       |              | 201          |                                                       |                     | (1)  |               |
| 1. G              | 33,49                | (S) 212                       |              | 200          |                                                       |                     | 23   |               |
| 4. F              | 36,00                | 202                           |              | 202          |                                                       |                     | 56   |               |
| 4. E              | 39,00                | 205                           |              | 202          |                                                       |                     | 40   |               |
| 4. D              | 45,43                | 232                           |              | 201,5        |                                                       |                     | 26   |               |
| 1. C              | 48,05                | 242                           |              | 199          |                                                       |                     | 25,5 |               |
| 1. D              | 53,08                | 262                           |              | 200          |                                                       |                     | 15   |               |
| 5. B              | 55,31                | 271                           |              | 200          |                                                       |                     | 13   |               |
| 1. C              | 55,54                | 272                           |              | 200          |                                                       |                     | (1)  |               |
| 1. B              | 57,50                | 281                           |              | 200          |                                                       |                     | 11   |               |
| 3. C              | 59,73                | 288                           |              | 200          |                                                       |                     | 4,5  |               |
| 2. D              | 63,89                | 316                           |              |              | 268                                                   |                     |      |               |
| 2. B              | 65,20                | 322                           |              |              | 285                                                   |                     |      |               |
| 2. C              | »                    | 321                           |              |              | 286                                                   |                     |      |               |
|                   |                      | 321                           |              |              | 286                                                   |                     |      |               |
|                   |                      | 321                           |              |              | 286                                                   |                     |      |               |
| 4. A              | 67,48                | 337,5                         |              |              | (1)                                                   |                     |      |               |
| 3. B              | 68,82                | 341                           |              |              | 308                                                   |                     |      |               |
| 5. A              | 69,00                | 343                           |              |              | 324                                                   |                     |      |               |
| 1. A. B           | 71,22                | 361,                          |              |              | 350                                                   |                     |      |               |
| 3. A              | 71,49                | 363°                          | (2)          |              |                                                       |                     |      |               |
| 2. A              | 71,49                | 363,5                         | (2)          |              |                                                       |                     |      |               |
|                   | (TeBr <sup>4</sup> ) |                               |              |              |                                                       |                     |      |               |

(1) Durée non mesurée.

(2) Détermination faite dans la vapeur de brome, le tétrabromure étant faiblement dissocié dès sa fusion.

tétrabromure. Elle montre l'existence d'un point d'eutexie E et celle d'un point de transition E', ce dernier correspondant à un palier (solidus) sur lequel se décompose ou se dépose une solution

solide AB de tétrabromure dans le tellure. Il existe de plus des solutions solides B' de tellure dans le tétrabromure, de l'autre

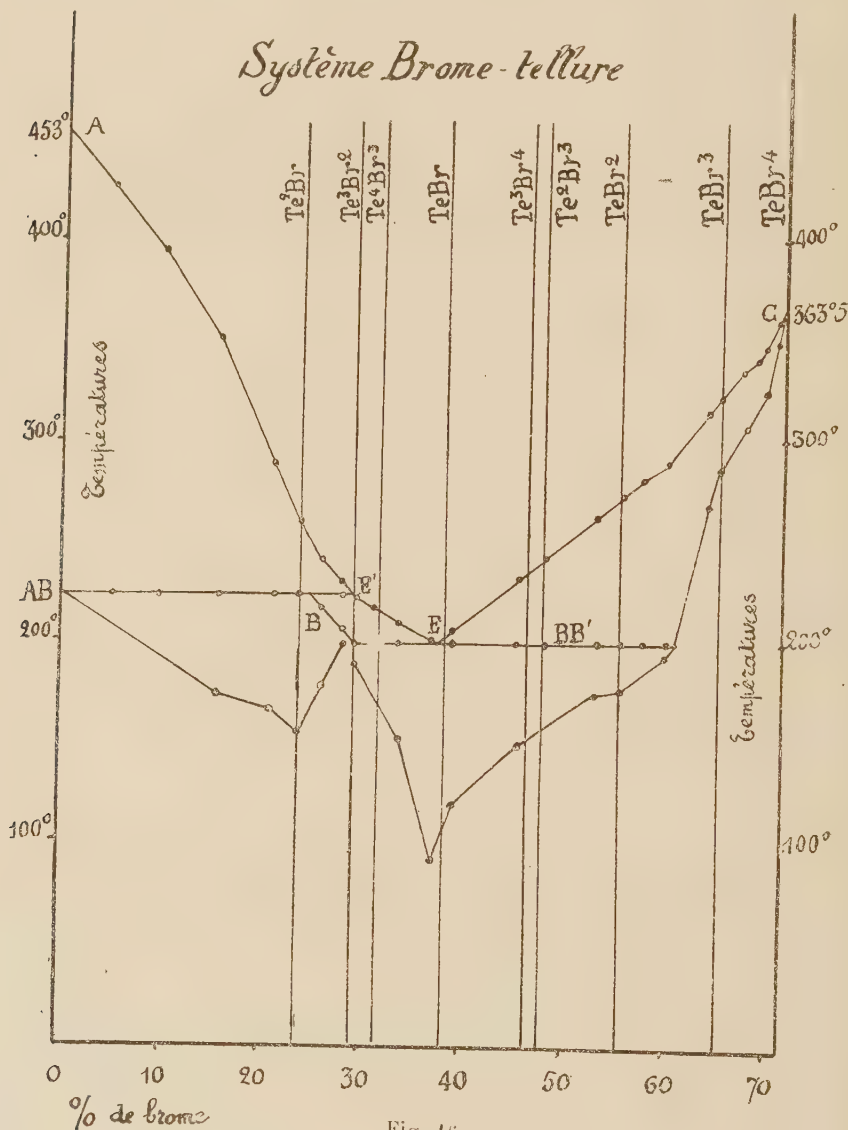


Fig. 16.

côté du point eutectique. La courbe des durées de cristallisation appuie exactement les conclusions des courbes de solidus et de liquidus.

Les points singuliers de la courbe sont donnés dans le tableau ci-dessous. Les constituants indiqués ont été observés à l'examen métallographique.

|                                                                                                                   | Composition<br>Br % | Point de fusion                                                |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------|
| A. Tellure.....                                                                                                   | 0                   | 453°                                                           |
| AB. Solution solide Te — TeBr <sup>2</sup> .                                                                      | 24                  | décomposé<br>à 224-226°                                        |
| B. Solutions solides Te — TeBr <sup>2</sup><br>à composition variable .....                                       | 24 à 29             | Fusion non à point<br>fixe, et variable avec<br>la composition |
| BB'. Eutectique : solution solide<br>Te — TeBr <sup>2</sup> avec solution so-<br>lide TeBr <sup>2</sup> — Te..... | 36                  | 200°                                                           |
| B'. Solutions solides TeBr <sup>2</sup> — Te<br>à composition variable .....                                      | 61 à 71,49          | Fusion non à point<br>fixe, et variable avec<br>la composition |
| C. Tétrabromure TeBr <sup>4</sup> .....                                                                           | 71,49               | 363°5                                                          |

On n'observe aucune particularité au point de la courbe correspondant à la composition TeBr<sup>2</sup>.

Le produit de composition TeBr<sup>2</sup> (55,54 % de brome), fondu et refroidi, laisse cristalliser d'abord des solutions solides B' de tellure dans le tétrabromure, à partir de 272°; la température s'abaisse régulièrement, puis à 200° se dépose l'eutectique BB' jusqu'à complète solidification. Ces deux constituants se retrouvent à l'examen métallographique.

L'analyse thermique et la métallographie montrent que, à l'état solide, ce corps se présente comme un mélange de solutions solides de tellure dans le tétrabromure, à composition variable, et d'un eutectique de deux solutions solides, l'une de tellure dans le tétrabromure, l'autre de tétrabromure dans le tellure.

*L'application de ces méthodes conduit donc à admettre l'existence comme composé défini du sous-bromure TeBr<sup>2</sup>, dans les conditions normales d'équilibre et à l'état solide.*

*Etude de la vaporisation.* — Nous avons utilisé ici la méthode déjà appliquée par nous pour le système iode-tellure consistant à étudier la vaporisation de mélanges de compositions différentes, chauffés dans le vide à des températures variables et pouvant être choisies aussi basses que possible. On examine d'une part les résidus, d'autre part les substances sublimées, puis l'on

détermine leur composition, et, pour ces dernières, la vitesse de vaporisation.

En opérant ainsi, on obtient des résultats très différents de ceux que nous a fournis le système iode-tellure. Nous avons fait ainsi trois expériences, l'une à 150°, où tous les produits restent entièrement solides, les autres à 220° et 280°, où se réalise la fusion, totale ou partielle, selon la composition des produits chauffés.

En fin d'expérience, on observait dans chaque tube un résidu non volatilisé et deux produits sublimés. L'un de ceux-ci, déposé dans les parties plus froides, se présentait comme une masse fibreuse noire, l'autre jaune très semblable au tétrabromure, s'était déposé entre le résidu et le produit précédent. En ce qui concerne chacun de ces sublimés, on a déterminé la vitesse moyenne de vaporisation (par gramme à l'heure) et la composition, quand la quantité déposée le permettait (1).

Voici le détail des diverses expériences :

1° Température..... 150°  
Durée du chauffage..... 2 heures

|                                       | Composition du produit initial<br>(Brome 0,0) |        |        |       |                               |                   |                   |                               |
|---------------------------------------|-----------------------------------------------|--------|--------|-------|-------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------------------|
|                                       | 9,59                                          | 21,37  | 26,20  | 44,27 | 55,54<br>(TeBr <sup>2</sup> ) | 56,20             | 69,00             | 71,49<br>(TeBr <sup>4</sup> ) |
| Aspect des résidus (2) .....          | gris                                          | gris   | gris   | gris  | gris                          | jaune<br>grisâtr. | jaune<br>grisâtr. | jaune                         |
| Masse noire :                         |                                               |        |        |       |                               |                   |                   |                               |
| Vitesse moyenne de vaporisation.... » | 0,0094                                        | 0,0132 | 0,0143 | 0,023 | 0,0346                        | 0,0358            | 0,0194            | 0,0015                        |
| Composition (3) Br%                   | »                                             | »      | 54,80  | 56,44 | 55,81                         | 55,90             | 56,00             | »                             |
| Cristaux jaunes :                     |                                               |        |        |       |                               |                   |                   |                               |
| Vitesse moyenne de vaporisation.....  | trop faible pour être mesurable               |        |        |       |                               |                   |                   |                               |

(1) Dans ce but, on sépare chaque tube en plusieurs fragments, chacun d'eux portant l'un des deux produits précédents. Chaque fragment est bouché et pesé. On le laisse ensuite tomber, après l'avoir débouché, dans un tube à essais renfermant de l'acide nitrique concentré (environ 5 cc.) que surnage l'eau pure. De cette façon, les gaz résultant de l'attaque se dissolvent

2° Température..... 220°  
Durée du chauffage..... 2 heures

|                                        | Composition du produit initial<br>(Brome 0.0) |        |        |        |                               |        |        |                               |
|----------------------------------------|-----------------------------------------------|--------|--------|--------|-------------------------------|--------|--------|-------------------------------|
|                                        | 9.59                                          | 21.37  | 26.20  | 44.27  | 55.54<br>(TeBr <sub>2</sub> ) | 56.20  | 69.00  | 71.49<br>(TeBr <sub>4</sub> ) |
| Aspect des résidus.                    | gris                                          | gris   | gris   | gris   | gris                          | jaune  | jaune  | jaune                         |
| Masse noire :                          |                                               |        |        |        |                               |        |        |                               |
| Vitesse moyenne de<br>vaporisation.... | 0.0637                                        | 0.1647 | 0.2324 | 0.3835 | 0.4870                        | 0.5040 | 0.0290 | 0.0037                        |
| Composition Te %.                      | 43.40                                         | 44.43  | 44.50  | 44.00  | 44.81                         | 44.60  |        | "                             |
| — Br %.                                |                                               |        |        |        |                               |        | 56.10  | "                             |
| Cristaux jaunes :                      |                                               |        |        |        |                               |        |        |                               |
| Vitesse moyenne de<br>vaporisation.... | traces                                        | traces | traces | traces | traces                        | traces | 0.008  | 0.0152                        |

3° Température..... 280°  
Durée du chauffage..... 1 heure

|                                        | Composition du produit initial<br>(Brome 0.0). |        |        |        |                               |        |       |                               |
|----------------------------------------|------------------------------------------------|--------|--------|--------|-------------------------------|--------|-------|-------------------------------|
|                                        | 9.59                                           | 21.37  | 26.20  | 44.27  | 55.54<br>(TeBr <sub>2</sub> ) | 56.20  | 69.00 | 71.49<br>(TeBr <sub>4</sub> ) |
| Aspect des résidus.                    | gris                                           | gris   | gris   | gris   | gris                          | jaune  | jaune | jaune                         |
| Masse noire :                          |                                                |        |        |        |                               |        |       |                               |
| Vitesse moyenne de<br>vaporisation.... | 0.119                                          | 0.277  | 0.385  | 0.714  | 0.890                         | 0.910  | 0.066 | traces                        |
| Composition Te %.                      | 44.02                                          | 44.47  | 43.65  | 44.84  | 44.59                         | 44.56  | "     | "                             |
| Cristaux jaunes :                      |                                                |        |        |        |                               |        |       |                               |
| Vitesse moyenne de<br>vaporisation.... | traces                                         | traces | traces | traces | traces                        | 0.0218 | 0.440 | 0.270                         |
| Composition Te %.                      | "                                              | "      | "      | "      | "                             | "      | 28.30 | 28.70                         |

dans l'eau et ne se dégagent pas. Ainsi, aucune perte par entraînement ne peut se produire.

(2) Le tellure est de couleur gris noir, le tétrabromure de couleur jaune.

(3) Théorie pour TeBr<sub>2</sub>: Te % 44,46 — Br % 55,54; TeBr<sub>4</sub>: Te % 28,51 — Br % 71,49.

Ces tableaux mettent en évidence les conclusions suivantes :

1° Si l'opération est suffisamment prolongée, les résidus de distillation sont constitués par du tellure, quand le produit initial a une teneur en brome inférieure ou égale à celle qui correspond à la formule  $\text{TeBr}^2$ ; par du tétrabromure, quand la teneur en brome est plus élevée. Si l'opération est insuffisamment prolongée, l'aspect des résidus montre que l'on tend vers le phénomène précédent.

2° Quelle que soit la composition du mélange chauffé, des deux produits sublimés, la masse noire a toujours la composition du sous-bromure, les cristaux jaunes, celle du tétrabromure  $\text{TeBr}^4$ .

Dans tous les cas, comme l'indique la figure jointe (fig. 17), la courbe des vitesses de vaporisation du produit noir présente nettement un maximum au voisinage du point correspondant à la composition  $\text{TeBr}^2$ . Le maximum n'est pas exactement à ce point : il est un peu reporté vers la droite (teneur plus élevée en brome) parce qu'il y a une légère sublimation de tétrabromure, même pour le produit de composition  $\text{TeBr}^2$ , qui laisse un faible résidu de tellure. Les produits plus riches en brome laissent par contre un résidu de tétrabromure.

3° La proportion de vapeur  $\text{TeBr}^4$  qui est émise est variable. Elle est extrêmement faible, quand la masse chauffée renferme un excès de tellure, par rapport à la formule  $\text{TeBr}^2$ ; elle s'accroît ensuite régulièrement, quand il y a un excès croissant de brome.

La courbe des vitesses de vaporisation du tétrabromure présente ainsi un point anguleux, au voisinage de la composition  $\text{TeBr}^2$ .

En somme, *tous ces faits relatifs à l'étude de la vaporisation conduisent à considérer que la composition  $\text{TeBr}^2$  doit être celle d'un composé défini.*

Il y a donc opposition entre les résultats de l'analyse thermique et ceux fournis par l'étude de la vaporisation. La première ne met en évidence à aucun moment le sous-bromure, et cependant tous les produits émettent une vapeur de composition  $\text{TeBr}^2$  quand on les chauffe, même à  $150^\circ$ , où les masses restent entièrement solides.

Pour comprendre les causes de cette divergence, nous avons

cherché à nous rendre compte des conditions de formation du composé  $\text{TeBr}^2$ . Pour cela, nous avons préparé deux séries de

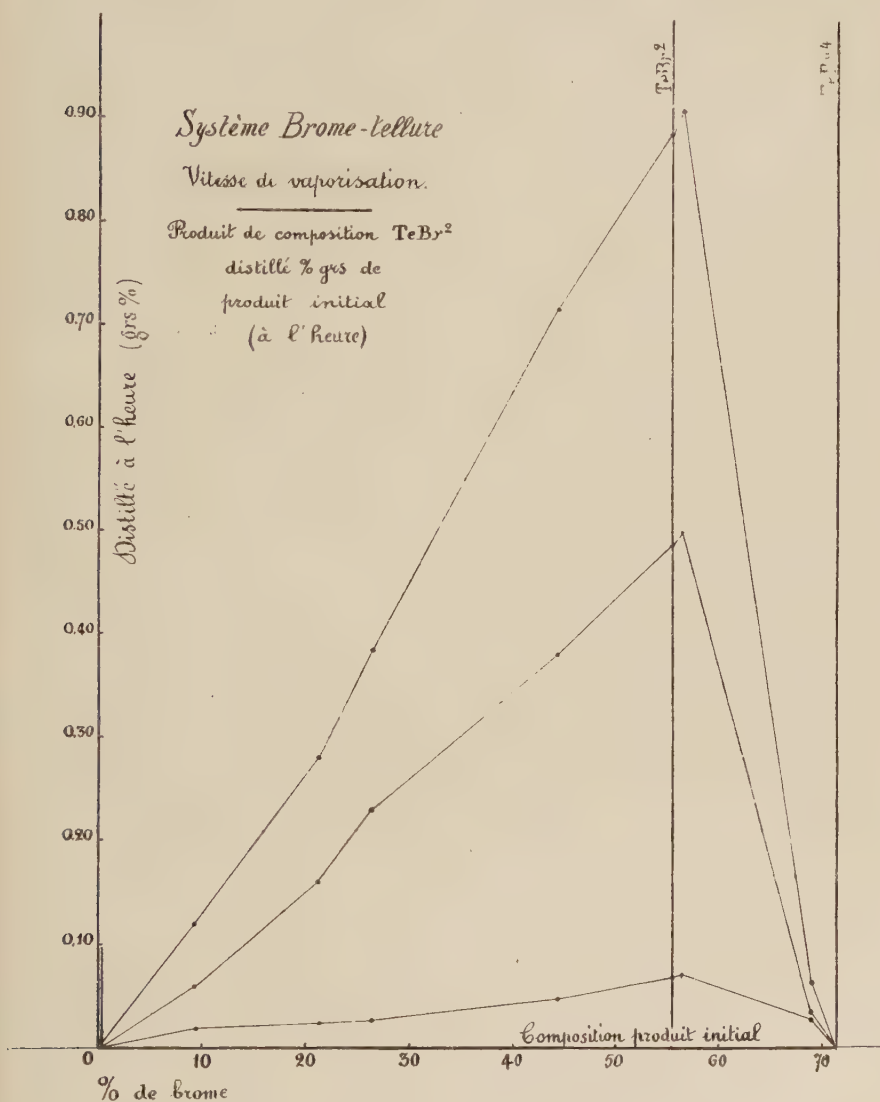


Fig. 17.

cinq tubes contenant: le premier, du tétrabromure; le second, du tellure; le troisième, les deux produits mélangés; le quatrième, les deux produits parfaitement séparés par du coton, le tétra-

bromure étant au fond du tube ; le cinquième, un sublimé noir de composition  $\text{TeBr}^2$  obtenu dans une expérience antérieure. Les tubes, scellés dans le vide, ont été chauffés à  $115^\circ$  pendant 18 heures (1<sup>re</sup> série), à  $92^\circ$  pendant 15 heures (2<sup>e</sup> série). *Ces températures sont inférieures respectivement d'environ  $90^\circ$  et  $110^\circ$  à celle où peut se produire la première fusion.* Voici ce qui a été observé :

| Numéro des tubes | Produit initial                     | Observations                                  |
|------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 1                | $\text{TeBr}^4$                     | Sublimé jaune très faible ( $\text{TeBr}^4$ ) |
| 2                | Te                                  | 0                                             |
| 3                | $\text{TeBr}^4$ et Te mélangés      | Sublimé noir abondant ( $\text{TeBr}^2$ )     |
| 4                | $\text{TeBr}^4$ et Te séparés       | Sublimé noir très faible ( $\text{TeBr}^2$ )  |
| 5                | Composition moyenne $\text{TeBr}^2$ | Sublimé noir abondant ( $\text{TeBr}^2$ )     |

Le sublimé noir de composition  $\text{TeBr}^2$  n'est donc pas dû à une sublimation mixte de tétrabromure et de tellure, ce dernier n'étant pas volatil à ces températures (tube 2). D'autre part, le tétrabromure, très faiblement volatil (1), attaque *par sa vapeur* le tellure pour donner le sous-bromure plus volatil (3 et 4). Si le tétrabromure et le tellure sont en contact (3), l'attaque se produit plus rapidement que si la vapeur doit diffuser à travers du coton (4).

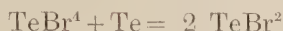
Lorsque l'on opère à une température assez élevée pour qu'il y ait fusion totale ou partielle de la masse chauffée, nous savons que le tellure se dissout dans le tétrabromure : le sous-bromure se forme alors aux dépens des deux corps intimement mêlés à l'état de solution.

*Le sous-bromure  $\text{TeBr}^2$  existe donc à l'état gazeux*

C'est ce qui explique les propriétés spectrales de la vapeur décrites par Gernez.

L'ensemble des faits observés peut se comprendre aisément en considérant que le sous-bromure stable à l'état gazeux, instable à l'état solide, est un corps endothermique à partir du tellure et du tétrabromure. Nous avons vu que sa vapeur peut se produire à basse température par action de la vapeur du tétrabromure sur le tellure solide, à température plus élevée, aux dépens d'une

solution liquide de tellure dans le tétrabromure. Il y a réduction du tétrabromure gazeux ou liquide par le tellure :



Dans tous les cas, le sous-bromure est le plus volatil des trois constituants mis en jeu,  $\text{TeBr}^4$ ,  $\text{TeBr}^2$ ,  $\text{Te}$ . Dès qu'il s'en est vaporisé, il s'en reforme aussitôt, de sorte que finalement on peut épuiser <sup>1</sup> le tellure ou le tétrabromure en excès dans le produit initial par rapport à la formule  $\text{TeBr}^2$ . Le sous-bromure en se vaporisant entraîne avec lui une petite quantité de tétrabromure qui a échappé à l'action réductrice du tellure, et qui, moins volatil, se dépose le premier et séparément, si la vaporisation est lente. Si elle était assez rapide pour que cette séparation n'ait pas le temps de se faire, le produit solide obtenu aurait une teneur en brome plus ou moins excessive, par rapport à la formule  $\text{TeBr}^2$ .

En raison de l'instabilité du sous-bromure à l'état solide, ce corps se décompose en passant de l'état gazeux à l'état solide, et c'est pour cela que les propriétés qu'il présente alors sont identiques à celles d'un mélange de tétrabromure et de tellure. Les cristaux noirs parfois très gros que laisse déposer la vapeur, dans les conditions habituelles d'une sublimation lente, sont constitués par une solution solide de tellure et de tétrabromure.

Dans ces conditions, ces cristaux noirs paraissent homogènes au microscope. Mais si la sublimation est faite à température assez élevée et si le dépôt se fait en un point assez chaud, le dépôt se fractionne en cristaux de tétrabromure et en cristaux noirs, tous entremêlés. La composition moyenne restant  $\text{TeBr}^2$ , les cristaux noirs ainsi produits sont évidemment plus riches en tellure que  $\text{TeBr}^2$ . La production d'un tel dépôt mixte s'observera d'une façon beaucoup plus générale dans la sublimation du sous-chlorure, et nous aurons alors à chercher la cause de ce phénomène.

ETUDE DU SOUS-BROMURE VRAI. — Ces faits mis en évidence, il nous restait, pour compléter notre étude, à chercher s'il n'était pas possible d'observer dans certaines conditions, l'existence tout

(1) Très sensiblement tout au moins, étant donné ce qui a été dit plus haut, relativement à la valeur des résidus de distillation et à la position du maximum de la courbe des vitesses de vaporisation.

au moins passagère du sous-bromure  $\text{TeBr}^2$  à l'état solide et de l'étudier.

Nous avons atteint ce but par deux voies différentes : d'abord par trempe de vapeur, ensuite par réduction ménagée du tétrabromure :

1° En refroidissant rapidement à très basse température des vapeurs émises par un mélange  $\text{TeBr}^4$ — $\text{Te}$  de composition moyenne  $\text{TeBr}^2$ , chauffé à une température peu élevée,  $225^\circ$  par exemple, où la vaporisation est toutefois suffisamment rapide, on condense la vapeur du sous-bromure qui prend alors l'état solide. Il se trouve ainsi amené par la trempe brusque à une température comprise dans sa zone de métastabilité, où sa vitesse de retour à l'équilibre est très faible. On peut alors le conserver dans certaines conditions et faire sur lui quelques observations.

Le produit ainsi obtenu par refroidissement brusque a la même composition que la vapeur. Nous savons que celle-ci renferme toujours du tétrabromure, mais seulement à l'état de trace sans influence appréciable sur la composition, si le produit soumis à la vaporisation n'est pas moins riche en tellure que  $\text{TeBr}^2$ .

Nous avons réalisé l'expérience de trempe avec un appareil constitué par deux tubes concentriques disposés comme l'indique la figure (18—A). Le tube extérieur, en verre, porte, d'une part, un tube soudé et étiré T, et d'autre part, son ouverture permet le passage à frottement doux du tube intérieur Q, qui est en quartz ; le joint entre les deux tubes est assuré par du caoutchouc très souple.

Dans le fond du tube extérieur, on place le mélange  $\text{TeBr}^4$ — $\text{Te}$  que l'on veut vaporiser et l'on verse dans le tube médian ouvert de l'acétone saturée de neige carbonique. On fait le vide par le tube T, qui est ensuite scellé. On dispose l'ensemble dans un four électrique, et l'on maintient l'acétone saturée de neige carbonique, c'est-à-dire à la température de  $-80^\circ$ .

Les vapeurs émises montant dans le tube rencontrent cette paroi froide et s'y condensent brusquement, prenant l'état solide. Le dépôt ainsi obtenu, maintenu à  $-80^\circ$  en l'absence de toute trace d'eau, est brun chocolat. Revenu à la température ordinaire, il conserve cette couleur. Au contact de l'air humide, il prend une coloration noire, puis jaunâtre.

Dans l'une des expériences ainsi faites, l'ensemble étant sorti du four et le dispositif étant entièrement retourné et trempé dans de l'acétone carbonique à  $-80^{\circ}$ , nous avons mis le tube T en communication par un caoutchouc à vide muni d'une pince de Mohr avec de l'éther anhydre et nous avons brisé sa pointe (fig. 18-B). Cet éther était lui-même refroidi à  $-80^{\circ}$ . Nous avons laissé l'éther monter dans l'appareil et atteindre sans le dépasser le sublimé. L'éther a pris de suite une légère coloration jaunâtre (dans les mêmes conditions de température, à  $-80^{\circ}$ , l'éther anhydre reste incolore au contact du tétrabromure et du tellure).

Nous avons laissé réchauffer jusqu'à la température ordinaire

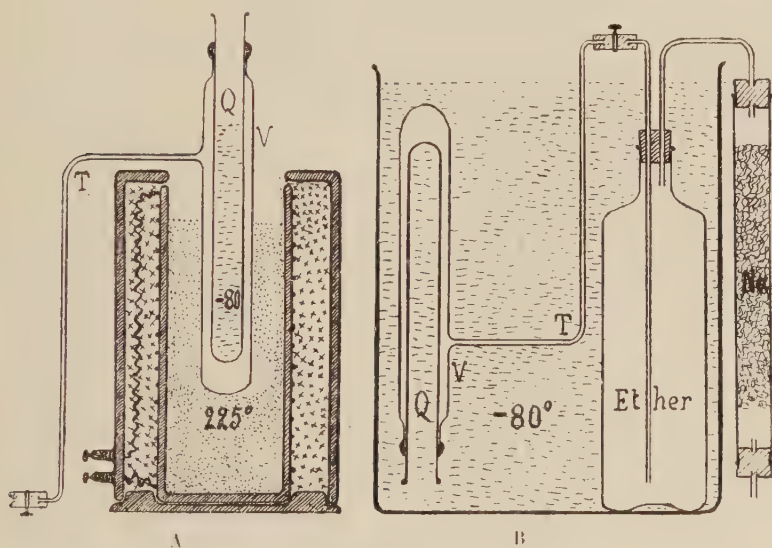


Fig. 18.

la solution étherée au contact des cristaux noirs: elle a pris une couleur jaune verdâtre. Refroidie de nouveau à  $-80^{\circ}$ , elle a laissé précipiter un corps brun, qu'elle a redissous par réchauffement, et qui n'est autre que le sous-bromure.

La précipitation à  $-80^{\circ}$  de la solution étherée est une réaction qui caractérise le sous-bromure: elle nous a permis de rechercher ce corps pouvant exister dans des produits traités de façons différentes. Nous avons ainsi constaté qu'il existe, en proportion faible, mais sensible, dans les produits obtenus en distillant très rapidement des mélanges  $\text{TeBr}^4\text{—Te}$ , dans des tubes

horizontaux. Dans ces conditions, le dépôt se fait en un point où la température est plus basse que si les tubes sont verticaux ou obliques, car ce point n'est pas soumis à l'action du courant ascensionnel d'air chaud qui émane du four. Il se dépose une poudre noire très hygroscopique renfermant, aussitôt préparée, du sous-bromure vrai à côté de ses produits de décomposition, tétrabromure et tellure. Ici encore il y a trempe.

C'est un produit de cette nature que les précédents auteurs ont étudié et dont Brauner, par exemple, a observé le caractère hygroscopique (1).

*Le sous-bromure vrai peut donc être obtenu à l'état solide par refroidissement rapide de sa vapeur.*

2° On peut produire le précédent corps brun en partant d'une solution de tétrabromure de tellure dans l'éther, solution qui est de couleur jaune serin. Dans ce but, la solution est réduite par un réducteur convenablement choisi, par exemple le tellure ou l'éther lui-même :

A. — La solution éthérée de tétrabromure est jaune serin; mise à l'obscurité, elle peut être conservée sans altération pendant plusieurs mois, mais, à la lumière, elle s'altère assez rapidement. Elle brunit légèrement et acquiert après quelques minutes au soleil, après quelques heures à l'ombre, la propriété de précipiter en brun par refroidissement à  $-80^{\circ}$ . Toutefois, on n'observe ce fait que si la solution est conservée à l'abri de l'air, et surtout de l'humidité, dans le vide sec, par exemple, ce qui démontre que le corps brun est altérable par la vapeur d'eau.

B. — Si la solution éthérée de tétrabromure est mise en contact prolongé avec du tellure très pur et divisé, même à l'obscurité, elle acquiert aussi, mais lentement, la propriété de précipiter à  $-80^{\circ}$ .

En opérant sur 400 cc. de solution éthérée, agitée longtemps avec du tellure, puis centrifugeant à  $-80^{\circ}$  et séchant dans le vide, nous avons pu isoler 0 gr. 0375 du produit brun, qui a pu être analysé.

---

(1) Nous devons ajouter que nous n'avons pas observé la solubilité, même partielle, du produit, dans une solution d'acide tartrique concentrée, telle que l'a décrite Brauner.

Le corps ainsi solidifié est noir et d'aspect amorphe. Voici les chiffres trouvés :

|           |       |       | Théorie<br>pour $\text{Te Br}^2$ |
|-----------|-------|-------|----------------------------------|
|           |       |       | —                                |
| Tellure % | 37,50 | 33,80 | 33,34                            |
| Brome %   | 44,63 | 44,23 | 44,46                            |

Ce corps est donc bien, dans ces conditions, le sous-bromure de tellure. Ses propriétés sont les suivantes :

Le sous-bromure obtenu par l'un ou l'autre des procédés ci-dessus, mais toujours terminé par une reprise par l'éther anhydre et précipitation à  $-80^\circ$ , est un corps amorphe de couleur brune. Ainsi produit dans la branche A d'un tube en U (fig. 19) et dans le vide, il nous a été possible de décanter dans la deuxième branche B l'éther refroidi à  $-80^\circ$ , de le redistiller sur le produit, de décanter à nouveau, c'est-à-dire en somme de réaliser un lavage méthodique dans le vide par une quantité limitée d'éther anhydre.

Le produit obtenu finalement est *entièrement soluble dans*

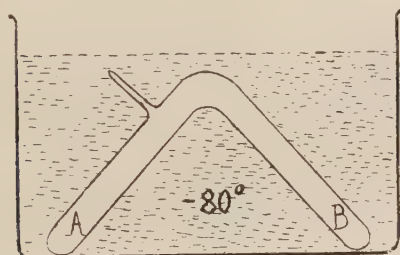


Fig. 19.

*l'éther*, qui se colore en jaune verdâtre. Il se distingue nettement d'un mélange de tétrabromure et de tellure, puisque le tellure est insoluble dans le même dissolvant. Il s'agit donc bien du sous-bromure de tellure.

De plus, cette solution éthérée est *instable*. Si on la maintient dans le vide, elle laisse déposer après quelques heures du tellure cristallisé sur les parois du tube qui la renferme, et prend alors une couleur qui se rapproche de celle de la solution de tétra-

bromure. La décomposition spontanée du sous-bromure donne par conséquent :



Cette réaction est l'inverse de l'une des réactions de formation du sous-bromure, par action d'une solution éthérée de tétrabromure sur le tellure. Ce doit être une réaction d'équilibre. En effet, une solution éthérée du sous-bromure conservée dans le vide sec, et nettement décomposée dès le premier jour, précipite encore en brun, très faiblement, après deux mois. La décomposition paraît donc limitée. Il est logique d'admettre qu'il y a un équilibre :



parallèle à l'équilibre étudié précédemment :

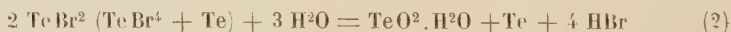


L'instabilité du sous-bromure solide, prévue par notre précédente étude physico-chimique, est le caractère essentiel de ce composé.

En l'absence d'eau, la décomposition du sous-bromure se réalise complètement et rapidement à chaud. Le tétrabromure et le tellure formés se mettent, comme nous le savons, en solution solide, qui est l'état d'équilibre à l'état solide.

La transformation se manifeste très nettement par la disparition du caractère hygroscopique du produit.

Spontanée et assez lente dans le vide sec, la décomposition est instantanée en présence d'une trace d'eau. Par exemple, le corps brun entièrement soluble dans l'éther anhydre, est complètement insoluble dans l'éther imparfaitement déshydraté; sa coloration devient noire. S'il intervient un excès d'eau dont le produit est très avide (1), le tétrabromure précédemment formé s'hydrolyse, donnant de l'hydrate tellureux et du tellure noir, tous deux insolubles, et de l'acide bromhydrique :



(1) Le caractère hygroscopique est dû très probablement à la formation du bromhydrate de Metzner, composé déliquescant ( $\text{TeBr}^4 \cdot \text{HBr} \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ ).

(2) Il est possible que transitoirement il se forme un oxyde  $\text{TeO}$  instable. Cet oxyde, qui a été décrit, a une existence chimique assez mal définie.

Les alcalis agissent dans le même sens, mais ils dissolvent l'oxyde, et le tellure noir apparaît seul, en raison de son insolubilité. Ces actions des agents hydratants s'observent particulièrement bien en opérant sur la solution éthérée.

L'instabilité du sous-bromure rend impossibles la détermination du point de fusion et celle du point d'ébullition. Nous avons constaté qu'il est soluble dans l'éther et dans le chloroforme, et, dans les deux cas, moins soluble à  $-80^{\circ}$  qu'à la température ordinaire.

Les caractères chimiques du sous-bromure sont difficilement observables, d'abord à cause de l'instabilité du produit, et surtout à cause de sa sensibilité à l'action de l'eau, détaillée plus haut. Les meilleures conditions de son emploi sont réalisées par l'usage d'une solution éthérée : toute altération du produit est alors manifeste.

Le sous-bromure se présente comme un corps non saturé. Cette non-saturation se manifeste très nettement vis-à-vis de l'iode que le corps absorbe pour donner un produit qui présente les caractères d'un bromoiodure de tellure  $\text{TeBr}^2\text{I}^2$ . Cette réaction se fait particulièrement bien en solution éthérée anhydre.

La solution éthérée saturée de  $\text{TeBr}^2$  précipite en rouge par une solution d'iode dans l'éther. Par évaporation dans le vide sec de la solution surnageante, on obtient de beaux cristaux rouge-rubis assez solubles dans l'éther, donc très différents d'une solution solide  $\text{TeBr}^4\text{—TeI}^4$ , le tétraiodure étant à peu près insoluble dans ce dissolvant.

Voici les résultats de l'analyse de ce bromoiodure :

|                 | Trouvé | Théorie<br>pour $\text{TeBr}^2\text{I}^2$ |
|-----------------|--------|-------------------------------------------|
| Tellure % ..... | 23,86  | 23,56                                     |
| Brome % .....   | 30,65  | 29,54                                     |
| Iode % .....    | 45,04  | 46,90                                     |

En résumé, ces faits confirment et complètent ceux mis en évidence antérieurement. La molécule  $\text{TeBr}^2$  peut être isolée par vaporisation, et, suivant que les vapeurs sont refroidies rapidement ou lentement, on obtient le sous-bromure solide, instable et hygroscopique, ou ses produits de décomposition, solution solide de tétrabromure et de tellure, stable et non hygroscopique. Par

une autre voie, on peut obtenir aussi le sous-bromure vrai, comme terme de décomposition limitée du tétrabromure sous l'influence de la lumière, dans un dissolvant tel que l'éther.

On peut donc obtenir à partir de la vapeur, suivant les conditions du refroidissement, deux produits ayant la même composition centésimale qui correspond à la formule  $\text{TeBr}^2$ ; mais ils se différencient par leur constitution, l'un n'étant qu'un mélange de tétrabromure et de tellure, et aussi par certains caractères qu'il est intéressant de mettre en parallèle :

|                     | Sous-bromure vrai<br>$\text{TeBr}^2$              | Solution solide<br>$\text{TeBr}^4 - \text{Te}$                                                                                      |
|---------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Couleur.....        | brun chocolat                                     | noire                                                                                                                               |
| Homogénéité.....    | homogène                                          | paraît homogène<br>dans certaines conditions                                                                                        |
| Stabilité.....      | instable                                          | stable                                                                                                                              |
| Action eau.....     | hygroscopique                                     | non hygroscopique                                                                                                                   |
| — alcalis.....      | partiellement soluble<br>(résidu $\text{Te}$ )    | partiellement soluble<br>(résidu $\text{Te}$ )                                                                                      |
| — éther anhydre.... | entièrement soluble                               | partiellement et difficilement<br>soluble (résidu $\text{Te}$ )                                                                     |
| — iode.....         | bromoiodure rouge<br>entièrement<br>soluble éther | très faiblement attaquée<br>(mélange $\text{TeBr}^4 - \text{TeI}^4$ )<br>( $\text{TeBr}^4$ seul et difficilement<br>soluble éther). |

Ces deux produits pourraient être regardés comme deux variétés allotropiques, puisqu'il y a coexistence de propriétés différentes, avec une même composition centésimale. Ces variétés seraient monotropes. Une telle interprétation ne pourrait être admise, puisque nous savons que, dans chaque cas, on est en présence d'un système chimique différent.

## CHAPITRE V

### CHLORURES DE TELLURE

D'après les nombreux travaux entrepris pour étudier les produits de réaction du chlore et du tellure, ces deux éléments peuvent se combiner pour donner deux chlorures de tellure : le bichlorure  $\text{TeCl}^2$  et le tétrachlorure  $\text{TeCl}^4$ . Il n'existe pas de chlorure correspondant à l'oxyde  $\text{TeO}^3$ . Un certain nombre de chlorures doubles ont en outre été décrits.

**SOUS-CHLORURE  $\text{TeCl}^2$ .** — Rose (1) obtint le premier un sous-chlorure  $\text{TeCl}^2$  en faisant passer un courant faible de chlore sur du tellure ou du tellure d'argent fortement chauffé. Il se forme aussi dans cette réaction du tétrachlorure  $\text{TeCl}^4$ , mais les deux corps se séparent facilement l'un de l'autre, parce que leur volatilité est différente et qu'ils ne se déposent pas aux mêmes points du tube : le sous-chlorure est le plus volatil. L'eau l'hydrolyse partiellement. L'acide chlorhydrique le dissout en partie, laissant insoluble du tellure métallique.

La composition indiquée par l'analyse est :

|                                                            | Trouvé | Calculé |
|------------------------------------------------------------|--------|---------|
| Chlore % .....                                             | 37,77  | 35,67   |
| Tellure total % .....                                      | 62,23  | 64,33   |
| Tellure métallique libéré par action d'un<br>acide % ..... | 32,04  |         |

Le produit redistillé sur du tellure pur donne un corps renfermant 37,04 % de chlore.

Berzélius (2) prépara le sous-chlorure en faisant un mélange en proportions moléculaires de tétrachlorure et de tellure, et le soumettant à la distillation. Le sublimé obtenu n'a que peu ou pas

(1) ROSE, *Pogg. Ann.* 21. 443. 1831

(2) BERZÉLIUS, *Ann. Ch. Phys.* (2) 58. 225. 261. 1835.

de traces de cristallisation. Il est noir, très fusible, déliquescent. Il n'est pas donné d'analyse.

L'eau et les solutions acides agissent comme l'a indiqué H. Rose. La moitié du tellure serait ainsi réduit, l'autre moitié passant en solution à l'état de tétrachlorure  $\text{TeCl}_4$ . Le sous-chlorure peut être mélangé en toutes proportions au tétrachlorure et au tellure.

Le procédé de Berzélius fut repris plus tard par Michaëlis (1), avec un perfectionnement déjà utilisé par Rose, le produit obtenu à la première distillation étant purifié par une seconde distillation sur du tellure. L'analyse du produit a donné les proportions suivantes :

|                 | Trouvé | Calculé |
|-----------------|--------|---------|
| Chlore % .....  | 35,79  | 35,67   |
| Tellure % ..... | 64,17  | 64,33   |

Les caractères généraux du produit observé par les auteurs précédents furent retrouvés, et les constantes physiques suivantes furent notées : point de fusion  $175^\circ$ , point d'ébullition  $324^\circ$ . La densité de vapeur correspond sensiblement à la formule  $\text{TeCl}_2$  : on a trouvé dans différents essais : 6,9 — 6,6 — 7, au lieu du chiffre calculé 6,89.

Carnelley et Williams (2) trouvèrent pour point de fusion  $209^\circ$ , pour point d'ébullition  $327^\circ$ .

Hampe (3), dans une étude sur la conductibilité électrique des composés halogénés, observa que le sous-chlorure de tellure fond à  $160^\circ$  (température non corrigée).

Lenher (4) observa la production des deux chlorures de tellure; en faisant agir à haute température sur du tellure du chlorure de soufre, du chlorure de thionyle ou du chlorure de sulfuryle. La même observation fut faite par Horvath (5), en étudiant l'action de ces derniers composés.

Indépendamment des propriétés que nous venons d'indiquer

(1) MICHAËLIS. *Ber.* 20, 2488. 1887.

(2) CARNELLEY et WILLIAMS. *J. Chem. Soc.* 35. 563. 1879; 37. 125. 1880.

(3) HAMPE. *Chem. Zeit.* 12, 122, 1888.

(4) LENHER. *J. Am. Ch. Soc.* 24. 188. 1902; 30. 737. 1908.

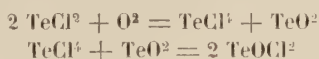
(5) HORVATH. *Z. An. Ch.* 70. 408. 1911.

pour le sous-chlorure de tellure, ce corps présente une caractéristique très particulière. Sa vapeur est de couleur rouge intense. Elle présente un spectre d'absorption qui différencie le sous-chlorure du tétrachlorure, puisque la vapeur de celui-ci ne présente dans les mêmes conditions aucun spectre. Ce spectre du sous-chlorure fut étudié par différents auteurs.

Gernez (1), ayant préparé ce produit par l'action du chlore sec sur du tellure contenu dans un tube étroit, obtint une masse noire, fusible en un liquide rouge, émettant des vapeurs jaunes qui agissent très activement sur la lumière. Il suffit d'une couche de 1 c/m d'épaisseur pour observer le spectre d'absorption qui est particulièrement développé dans l'orangé et le vert. Plus tard, Wüllner (2) et Friedrichs (3) ont défini la position des raies qui sont les suivantes :

|                 |           |        |            |             |         |      |
|-----------------|-----------|--------|------------|-------------|---------|------|
| Wüllner ... ..  | 642       | 629    | 621        | 616—612     | 600—589 | 575  |
| Friedrichs..... |           |        |            |             |         | 5758 |
| Wüllner.....    |           |        |            | 561         |         | 560  |
| Friedrichs..... | 5722—5685 | 5659   | 5636 A     | 5603        | 5586    |      |
| Wüllner.....    |           |        | 549        |             |         |      |
| Friedrichs..... | 5563      | 5538 A | 5504—5487  | 5465—5443 A |         |      |
| Wüllner.....    |           |        |            |             |         |      |
| Friedrichs..... | 5417      | 539    | 537—5374 A | 532—521     | 517     |      |

Les vapeurs du sous-chlorure  $\text{TeCl}^2$ , chauffées en vase ouvert, par conséquent au contact de l'oxygène, prennent une couleur de plus en plus claire, finalement jaune et dès lors sans spectre d'absorption. D'après Michaëlis, il se formerait d'abord du tétrachlorure et de l'oxyde et finalement un oxychlorure.



Berzélius dit avoir obtenu un sous-chlorure double de tellure et d'ammonium. Dans ce but, il sublime un mélange de sel ammoniacal et d'une tellurite. Il se dégage de l'eau et de l'ammoniac, puis un sublimé noir qui est ce sel. Il présente une cassure jaunâtre, une cristallisation radiée.

(1) GERNEZ, *C. R.* 74, 1190, 1872.

(2) WÜLLNER, *Ber.* 20, 1490, 1887.

(3) FRIEDRICHS, *Z. f. Wiss. Photographie*, III, 157, 1905.

Par l'acide chlorhydrique dilué, il reste un résidu de tellure insoluble. Il n'a pas été donné d'analyse.

**TÉTACHLORURE  $\text{TeCl}_4$ .** — Le tétrachlorure de tellure a été préparé par H. Rose, par action d'un excès de chlore sur le tellure chauffé. Il le décrit comme un corps bien cristallisé pouvant être distillé, fondant en un liquide rouge foncé qui redevient blanc par le refroidissement. L'eau le décompose en un liquide laiteux : il se forme de l'anhydride tellureux  $\text{TeO}_2$  et de l'acide chlorhydrique. L'analyse assigne à ce corps la formule  $\text{TeCl}_4$ .

|                 | Tronvé | Calculé |
|-----------------|--------|---------|
| Chlore % .....  | 52.43  | 52,33   |
| Tellure % ..... | 47.87  | 47.67   |

Berzélius a obtenu ce corps par union directe des éléments.

C'est un corps déliquescent.

Michaëlis trouva pour le tétrachlorure le point de fusion  $214^\circ$  et le point d'ébullition  $380^\circ$ . Ce corps n'a pas de spectre d'absorption. Carnelley et Williams ont indiqué comme point de fusion  $224^\circ$ .

Telles sont les principales propriétés du tétrachlorure de tellure. Ce corps fut souvent préparé par différents auteurs surtout dans l'espoir d'obtenir par sa distillation fractionnée ou sa précipitation fractionnée par l'eau un dédoublement du tellure en deux éléments supposés. Mais il n'a pas été l'objet d'études qui aient fait connaître de nouvelles propriétés.

Berzélius a préparé quelques chlorures doubles.

### Étude du sous-chlorure $\text{TeCl}_2$

De façon abstraite et en s'appuyant sur des considérations théoriques, Vassilief (1) a supposé, récemment, que le sous-chlorure de tellure pourrait être un eutectique de tellure et de tétrachlorure, par application d'une théorie due à Flavitzky, d'après laquelle les cryohydrates et les alliages eutectiques seraient de véritables combinaisons formées par l'union des substances composantes (2). Il n'y a là qu'une vue

(1) VASSILIEF, *J. Soc. Phys. Chim. Russ.* 42. 428. 1910.

(2) FLAVITZKY, *Bull. Soc. Chim.* 35. 478. 1906. — Cette théorie, construite sur des considérations relatives seulement aux points de fusion, ne tient pas

de l'esprit, qui n'apporte d'ailleurs au point de vue envisagé ici aucun fait nouveau, et qui n'implique pas davantage que le sous-chlorure n'a pas une nature bien définie.

L'examen des propriétés du sous-chlorure nous a cependant conduit à en douter. Le point qui, dès l'abord, paraît le plus curieux, est le suivant : le tétrachlorure est soluble sans décomposition dans l'acide chlorhydrique concentré ; le sous-chlorure y est partiellement soluble : il entre en dissolution du tétrachlorure et il reste comme résidu du tellure métallique, comme l'a montré Rose, et comme nous l'avons constaté nous-même. Le fait mérite d'être vérifié et étudié de près.

D'autre part, les chiffres fournis par les analyses de H. Rose sont fort intéressants. Cet auteur disposait certainement d'une très bonne méthode de dosage du chlore et du tellure, puisque les chiffres qu'il obtint pour le tétrachlorure sont parfaits. Et, cependant, il n'a pas pu obtenir un sous-chlorure dont la composition s'approchât de plus de 2,1 % de la composition théorique. Il trouve un excès de chlore, et une nouvelle distillation sur du tellure pur lui donne un produit un peu moins riche, mais dont la teneur en chlore s'éloigne encore de 1,63 % de la théorie. Il est vrai que Michaëlis a obtenu des chiffres concordant bien avec la formule  $\text{TeCl}^2$ . Cette discordance demande encore un examen attentif.

Ce sont ces quelques observations qui nous ont conduit à étudier avec détail le sous-chlorure de tellure, ou le corps supposé tel, à examiner les circonstances de sa formation et ses principales propriétés.

Le sous-chlorure de tellure peut être préparé par deux procédés : 1° par la fusion des deux éléments mélangés en proportions déterminées, correspondant à la formule  $\text{TeCl}^2$ , et refroidissement ; 2° par distillation du même mélange ou d'autres de composition différente. Ce sont les circonstances qu'on réalise dans ces deux modes opératoires que nous allons examiner avec détails ; pour le premier, par l'analyse thermique, pour le second, par l'étude analytique de la vaporisation.

---

compte de l'hétérogénéité des eutectiques, qui les distingue nettement des composés définis homogènes. Le calcul fait par Vassilief sur le sous-chlorure de tellure est d'ailleurs basé sur des données numériques fausses, le sous-chlorure ne fondant pas à point fixe, comme nous le montrerons.

1° *Analyse thermique.* — Pour étudier les propriétés des mélanges fondus de tellure et de tétrachlorure, l'analyse thermique peut apporter de précieux renseignements, mais cette méthode d'investigation est ici d'une application particulièrement délicate. Les causes d'erreur indiquées pour la détermination des courbes iode-tellure et brome-tellure se retrouvent ici très amplifiées.

Le tétrachlorure étant fortement hygroscopique, la moindre trace d'humidité est fixée, donnant de l'acide chlorhydrique et de l'oxyde. L'acide gazeux s'élimine lorsqu'on chauffe, l'oxyde reste et le système qui était binaire, devient ternaire. Il en résulte un abaissement qui peut être considérable des paliers.

Par exemple, dans l'une de nos premières expériences, où nous ne prenions pas de précaution contre l'accès de l'air humide, la détermination des courbes donnait des points sans relation simple entre eux et le produit final obtenu en saturant de chlore le produit mis en jeu, au lieu d'être constitué par du tétrachlorure pur, renfermait :

|                            |        |
|----------------------------|--------|
| Tétrachlorure.....         | 84,4 % |
| Oxyde $\text{TeO}_2$ ..... | 15,6 — |

Aux paliers se substituait un abaissement lent de température sur un intervalle de plus de 15°.

L'appareil très simple que nous utilisons répond à toutes les nécessités. Il est de plus conçu de manière que l'on puisse y préparer directement le tétrachlorure qui entre en jeu. Il est assez semblable à celui que nous avons utilisé antérieurement, avec cette différence qu'un tube de 5 millimètres de diamètre, coudé comme l'indique la figure, est soudé à la base du flacon. Celui-ci est muni d'un bouchon de liège traversé par un thermomètre très fin dont le réservoir affleure au fond du tube. Le tube latéral A peut être mis en relation avec un appareil producteur de gaz carbonique pur et sec, le tube latéral B avec un générateur de chlore pur et sec.

Dans le tube laboratoire ainsi disposé, on place un poids connu de tellure. Le récipient est taré muni de son thermomètre, on le place dans un petit vase de quartz Q, dont les dimensions sont telles qu'il l'enveloppe parfaitement, et celui-ci est disposé dans un four Le Roy qui a été rempli aux deux tiers de sable fin lavé.

On chauffe le four lentement, tandis qu'on envoie un très

faible courant de gaz carbonique, qui entre par le tube A ; lorsque la température du four atteint 150-200°, tout l'air ayant été chassé par déplacement, on fait arriver par le tube B un courant de chlore. On continue celui-ci, le four étant réglé à la température précédente, jusqu'à saturation du tellure et formation intégrale du tétra-

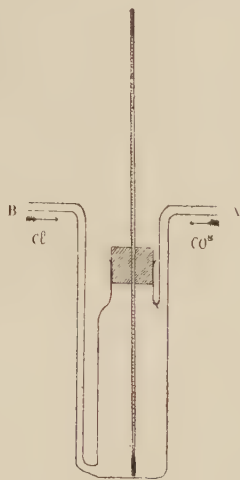


Fig. 19.

chlorure. Par pesée, on peut se rendre compte si la quantité de chlore ainsi fixée sur le tellure correspond à la proportion attendue.

Le chlore utilisé était préparé par action de l'acide chlorhydrique pur sur du bioxyde de manganèse, lavé dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre pour retenir le gaz chlorhydrique et séché par de l'acide sulfurique et de ponce sulfurique.

Pour obtenir un produit d'une teneur en chlore inférieure à celle du tétrachlorure, on ajoute au tétrachlorure précédemment préparé une quantité connue de tellure et la composition de l'ensemble peut être aisément calculée.

La détermination des courbes d'échauffement et de refroidissement est ensuite continuée, de la même manière que pour l'iodure et le bromure.

Il n'a pas été possible de compléter les conclusions de l'analyse thermique par des examens métallographiques, tous les essais que nous avons tentés pour réaliser le polissage des produits ayant

échoué. Les masses dans l'ensemble sont molles et friables, et les deux constituants : tétrachlorure et tellure sont d'une dureté très inégale. Le tétrachlorure s'écrase sous la pression et ne présente aucune résistance, même si on le polit à la main. Il est de plus très déliquescent.

Le tableau ci-dessous indique les résultats numériques qui ont

| Numéro<br>d'ordre | Chlore<br>0/0         | Solidi-<br>fication<br>commen-<br>çante | Palier<br>AB | Palier<br>CB | Trainage<br>et fin<br>de<br>cristalli-<br>sation | Durée % gr. en min. |    |                |
|-------------------|-----------------------|-----------------------------------------|--------------|--------------|--------------------------------------------------|---------------------|----|----------------|
|                   |                       |                                         |              |              |                                                  | AB                  | CB | Train-<br>nage |
| 9-E               | 4,76                  | 409°                                    |              |              |                                                  | (1)                 |    |                |
| 8-E               | 7,09                  | 375°                                    | 238°5        |              |                                                  | 8                   |    |                |
| 7-E               | 8,98                  | 352°                                    | 238,5        |              |                                                  | 10                  |    |                |
| 6-E               | 12,22                 | 308°                                    | 238,5        |              |                                                  | 16                  |    |                |
| 5-A               | 13,97                 | 285°                                    | 235°         |              |                                                  | 20                  |    |                |
| 6-D               | 14,62                 | 281,5                                   | 238,5        |              |                                                  | 20                  |    |                |
| 10-E              | 17,36                 | 270°                                    | 238,5        |              |                                                  | 26                  |    |                |
| 5-B               | 18,00                 | 265°                                    | 236°         |              |                                                  | 25                  |    |                |
| 6-C               | 19,21                 | S                                       | S234°        |              |                                                  | 30                  |    |                |
| 11-E              | 20,25                 | 257°                                    | S238,5       |              |                                                  | 36                  |    |                |
| 3-B               | 20,80                 | S                                       | 236,5        |              |                                                  | 38                  |    |                |
| —                 | —                     | S                                       | 236°         |              |                                                  | 38                  |    |                |
| 4-B               | 25,25                 | S                                       | S234°        |              | 225°                                             | 20                  |    | 8              |
| 6-B               | 25,90                 | S                                       | S231,5       |              | 223°                                             | (1)                 |    | 10             |
| 2-G               | 26,18                 | S                                       | S229°        |              | 223°                                             | 17                  |    | 10             |
| 3-D               | 26,46                 | S                                       | 233°         |              | (1)                                              | (1)                 |    | (1)            |
| 2-F               | 27,50                 | S                                       | S227,5       |              | 215°                                             | 15                  |    | 17             |
| 3-F               | 29,12                 | S                                       | S230,5       |              | (1)                                              | (1)                 |    |                |
| 2-E               | 28,95                 | S234°                                   |              | 200°         |                                                  |                     | 5  |                |
| 2-D               | 30,57                 | S230°                                   |              | 200°         |                                                  |                     | 6  |                |
| 2-C               | 31,45                 | S225°                                   |              | 201°         |                                                  |                     | 8  |                |
| 2-B               | 33,37                 | S220°                                   |              | 203°         |                                                  |                     | 15 |                |
| 6-A               | 35,18                 | S215°                                   |              | 203,5        |                                                  |                     | 23 |                |
| 2-A               | 35,74                 | S214°                                   |              | 203,5        |                                                  |                     | 25 |                |
| 1-A               | 35,74                 | S215°                                   |              | 205°         |                                                  |                     | 25 |                |
|                   |                       | 215°                                    |              | 205°         |                                                  |                     | 25 |                |
| 1-C               | 38,57                 | S206°                                   |              | 204°         |                                                  |                     | 35 |                |
| 1-D               | 42,71                 | 207°                                    |              | S202,5       |                                                  |                     | 28 |                |
| 1-E               | 45,53                 | 208°                                    |              | S201°        |                                                  |                     | 25 |                |
| 1-F               | 47,72                 | 211°                                    |              | 202°         |                                                  |                     | 12 |                |
| 1-G               | 49,97                 | S215°                                   |              | vers 200°    |                                                  |                     | 3  |                |
| 1-H               | 51,17                 | 218°                                    |              |              | 208°                                             |                     |    |                |
| 1-I               | 51,82                 | 219°                                    |              |              | 212°                                             |                     |    |                |
| 1-J               | 52,02                 | 220°                                    |              |              | 217°                                             |                     |    |                |
|                   | 52,66                 |                                         |              |              |                                                  |                     |    |                |
|                   | (Te Cl <sup>4</sup> ) |                                         | 223°         |              |                                                  |                     |    |                |
|                   |                       |                                         | 223°         |              |                                                  |                     |    |                |

(1) Mesure non faite.

été obtenus dans l'analyse thermique, et que l'on trouve reportés sur une courbe.

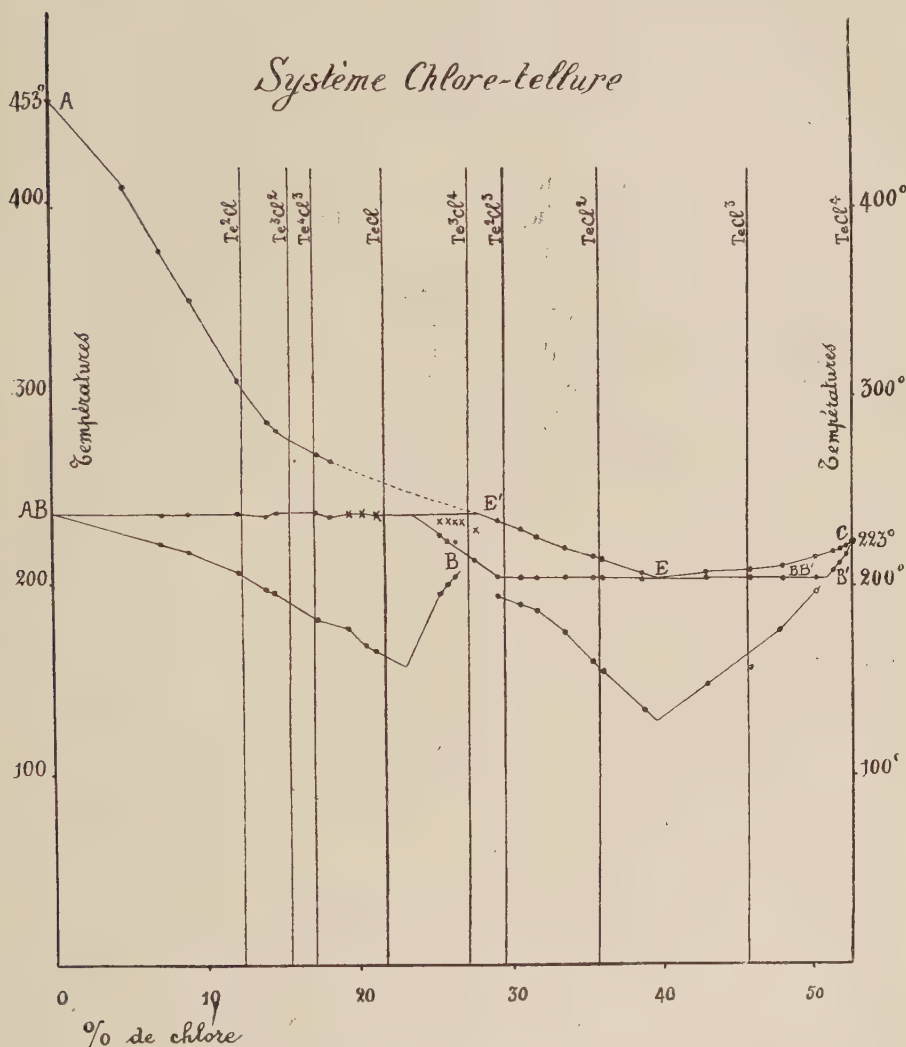


Fig. 20.

Ici encore, les expériences ont été faites dans l'ordre de classement des lettres qui les distinguent : I-A, I-B, etc..., le passage d'une expérience à l'autre étant fait par addition au mélange précédent de chlore ou de tellure. Lorsqu'on est parti d'un mélange

nouveau, le chiffre précédant la lettre indicatrice est avancé d'une unité, 2-A, et l'expérience est poursuivie comme précédemment. Ici encore, les expériences ont été nombreuses, variées et, pour quelques-unes, répétées plusieurs fois.

Sur l'ensemble de cette courbe, on observe encore, de même que pour l'iodure et le bromure, deux paliers très nettement différenciés. Comme dans les cas précédents, les observations en ont été faites, soit en traçant la courbe de gauche à droite, soit en la traçant de droite à gauche.

De 0 à 29 % de chlore, le palier se place à 233°-238°5. Dans certains cas, il se produit une surfusion indiquée par le signe S sur le tableau, par le signe X sur la courbe. Cette surfusion gêne évidemment l'observation de la température de cristallisation.

L'existence d'un point eutectique et celle d'un point de transition sont ici encore évidentes. Sur le palier de transition, se décompose à l'échauffement ou se dépose au refroidissement une solution solide de tétrachlorure dans le tellure. De l'autre côté du point eutectique se déposent des solutions solides de tellure dans le tétrachlorure.

La forme générale de cette courbe est la même que celle du système  $\text{TeBr}_4\text{—Te}$ . La courbe des durées de cristallisation apporte encore une confirmation aux courbes de liquidus et de solidus. Le tableau suivant indique les constantes de la courbe.

|                                                                                                                | Composition<br>Cl % | Point de fusion                                                                |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| A. Tellure.....                                                                                                | 0                   | 453°                                                                           |
| AB. Solution solide Te — $\text{TeCl}_4$ .                                                                     | 23                  | décomposée à 238,5                                                             |
| B. Solutions solides Te — $\text{TeCl}_4$<br>à composition variable .....                                      | 23 à 29             | 238,5 à 205°<br>Fusion non à point<br>fixe, et variable<br>avec la composition |
| BB'. Eutectique : Solution solide<br>Te — $\text{TeCl}_4$ avec solution so-<br>lide $\text{TeCl}_4$ — Te ..... | 39,5                | 205°                                                                           |
| B'. Solutions solides $\text{TeCl}_4$ — Te<br>à composition variable .....                                     | 51 à 52,66          | 223° à 203°<br>Fusion non à point<br>fixe, et variable<br>avec la composition  |
| C. Tétrachlorure.....                                                                                          | 52,66               | 223°                                                                           |

On peut voir sur la courbe que le point correspondant à la composition  $\text{TeCl}^2$  ne présente aucune particularité.

Le produit de composition  $\text{TeCl}^2$  (35,74 % de chlore), fondu et refroidi, laisse cristalliser d'abord des solutions solides à composition variable B de tétrachlorure dans le tellure, à partir de  $214^\circ$ , puis à  $205^\circ$  se dépose l'eutectique BB' jusqu'à complète solidification.

L'analyse thermique montre donc que, à l'état solide et en équilibre, ce corps se présente comme un mélange de solutions solides de tétrachlorure dans le tellure, à composition variable, et d'un eutectique de deux solutions solides, l'une de tellure dans le tétrachlorure, l'autre de tétrachlorure dans le tellure.

L'analyse thermique conduit donc à conclure à l'inexistence comme composé défini du sous-chlorure  $\text{TeCl}^2$ , dans les conditions normales d'équilibre et à l'état solide.

*Etude de la Vaporisation.* — La technique suivie est dans ce cas encore celle qui a été décrite pour les systèmes iode-tellure et brome-tellure.

Nous avons fait quatre séries d'expériences, l'une à  $170^\circ$ , où tous les produits restent entièrement solides, les autres à  $210^\circ$  et à  $280^\circ$ , où se réalise la fusion, totale ou partielle, selon la composition.

Les phénomènes observés se rapprochent par leur allure générale de ceux que nous avons décrits à propos des bromures, mais les mesures sont ici plus délicates, à cause du caractère fortement hygroscopique des produits et pour des raisons que nous allons examiner.

Les masses mises en expérience sont, comme nous l'avons dit, celles qui ont servi antérieurement pour les déterminations thermiques. Elles ont été refroidies très lentement. Pour la préparation des tubes, elles sont chauffées vers  $100^\circ$  puis introduites très rapidement, et avec précaution pour éviter l'action de l'air humide dans des tubes fermés portés à la même température. A l'aide d'un agitateur dont le diamètre est légèrement inférieur au diamètre intérieure du tube, on concasse les masses, et l'on peut même arriver à les pulvériser assez finement. On fait ensuite le vidé et l'on scelle.

Les tubes sont chauffés par séries dans des fours électriques inclinés à  $45^\circ$ . Ces expériences comportent donc un recuit des

produits déposés, d'après les détails fournis précédemment à propos du sous-bromure.

Voici les résultats numériques obtenus :

1° Température : 170°.

Durée du chauffage : 4 heures (four incliné à 45°).

| COMPOSITION DU PRODUIT INITIAL (Chlore % grs) |       |       |       |                                                                     |                               |       |       |
|-----------------------------------------------|-------|-------|-------|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------|-------|
|                                               | 7,09  | 12,22 | 24,17 | 25,90                                                               | 35,62<br>(TeCl <sup>2</sup> ) | 40,06 | 43,66 |
| Aspect des résidus...                         | noir  | noir  | noir  | { visiblement dissociés<br>en cristaux blancs<br>et cristaux noirs. |                               |       |       |
| Vitesse moyenne de<br>vaporisation.....       | 0,009 | 0,009 | 0,01  | 0,015                                                               | 0,016                         | 0,016 | 0,016 |
| Composition <sup>1</sup> Cl %..               | 34,36 | 35,45 | 35,80 | 37,82                                                               | 37,90                         | 39,30 | 40 »  |

2° Température : 210°.

Durée du chauffage : 2 heures (four incliné à 45°).

| COMPOSITION DU PRODUIT INITIAL         |       |       |       |                                             |                               |       |        |
|----------------------------------------|-------|-------|-------|---------------------------------------------|-------------------------------|-------|--------|
|                                        | 7,09  | 12,22 | 24,17 | 25,90                                       | 35,62<br>(TeCl <sup>2</sup> ) | 40,06 | 43,66  |
| Aspect des résidus.                    | noir  | noir  | noir  | { dissociés en cristaux<br>blancs et noirs. |                               |       |        |
| Vitesse moyenne de<br>vaporisation.... | 0,025 | 0,023 | 0,007 | 0,026                                       | 0,05                          | 0,037 | 0,0237 |
| Composition <sup>1</sup> Cl %          | 35,13 | 35,80 | 35,50 | 38,80                                       | 37,96                         | 37,50 | 37,57  |

3° Température : 280°.

Durée du chauffage : 1 heure (four incliné à 45°).

| COMPOSITION DU PRODUIT INITIAL                                                                                                                    |       |       |       |       |                                          |       |       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|------------------------------------------|-------|-------|
|                                                                                                                                                   | 7,09  | 12,22 | 24,17 | 25,90 | 35,62<br>(TeCl <sup>2</sup> ) (distill.) | 37,90 | 40,06 |
|                                                                                                                                                   |       |       |       |       |                                          |       | 33,66 |
| Dans cette expérience, où presque tous les produits fondent, les résidus après 1 heure sont d'aspect noir. On ne peut en tirer aucune indication. |       |       |       |       |                                          |       |       |
| Vitesse moyenne de<br>vaporisation.....                                                                                                           | 0,122 | 0,145 | 0,138 | 0,334 | 0,413                                    | 0,437 | 0,350 |
| Composition Cl %..                                                                                                                                | 36,07 | 35,63 | 38,41 | 38,90 | 39,43                                    | 38,47 | 38,30 |
|                                                                                                                                                   |       |       |       |       |                                          |       | 41,23 |

(1) Composition pour TeCl<sup>2</sup> : 35,67 % Cl, 64,33 % Te.

4° Température : 280°.

Durée du chauffage : 2 heures (four incliné à 45°).

|                                         | 7,09         | 12,22        | 24,17        | 25,90        | 35,62<br>(TeCl <sup>2</sup> ) | 37,90<br>(distill.) | 40,06                         | 43,66                         |
|-----------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------------------------|---------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Aspect des résidus ..                   | noir<br>(Te) | noir<br>(Te) | noir<br>(Te) | noir<br>(Te) | noir<br>(Te)                  | néant               | jaune<br>(TeCl <sup>4</sup> ) | jaune<br>(TeCl <sup>4</sup> ) |
| Vitesse moyenne de<br>vaporisation..... | 0,064        | 0,078        | 0,0152       | 0,316        | 0,480                         | 0,500               | 0,303                         | 0,214                         |
| Composition Cl % ..                     | 35,33        | 35,68        | 36,68        | 37,55        | 38,47                         | 37,53               | 40,53                         | 44,13                         |

Nous retrouvons ici, avec deux variantes très importantes, les résultats généraux fournis par le système TeBr<sup>4</sup>-Te.

1° Les résidus de distillation dans l'expérience 4 qui a été poussée à l'extrême, sont constitués par du tellure quand la teneur en chlore est inférieure ou égale à celle qui correspond à la formule TeCl<sup>2</sup>. Ils sont nuls quand on sublime à nouveau un sublimé. Ils comportent du tétrachlorure seul pour une teneur en chlore supérieure à celle du sublimé.

Dans la première série d'expériences, où il n'y a eu en aucun cas fusion, les résidus ont pris des aspects très particuliers. Les poudres, toutes noires au début, ont, pour certaines tout au moins, subi une transformation très apparente. On distingue nettement dans les cas indiqués *deux sortes de cristaux : blancs et noirs*.

2° Les courbes de vitesse n'ont pas de sens pour les deux premières expériences. Cela est dû à la présence dans les produits chauffés de petites quantités d'eau, malgré toutes les précautions prises pour l'éviter. Il se forme de l'acide chlorhydrique gazeux produisant une pression partielle dans les tubes. La vitesse de vaporisation est fonction de cette pression.

C'est seulement dans les deux dernières expériences, faites à température élevée que, la vaporisation étant très rapide, la perturbation précédente perd de son influence. Le maximum de la courbe de vaporisation est encore au voisinage du point correspondant à la composition TeCl<sup>2</sup>, et légèrement reporté vers la droite.

3° Les sublimés ont des compositions moyennes variables avec la composition du produit chauffé. Le même fait a été observé dans la sublimation du système Te-TeBr<sup>4</sup>, mais dans le cas étudié ici, on observe deux particularités:..

A. — Tout d'abord la teneur moyenne en chlore de la vapeur est supérieure à celle de  $\text{TeCl}^2$  même en chauffant certains des produits plus riches en tellure que  $\text{TeCl}^2$ .

B. — D'autre part les dépôts obtenus sont dans tous les cas constitués par des cristaux blancs de tétrachlorure et des cristaux noirs, formés les uns à côté des autres. Les premiers seuls sont solubles dans l'éther. Les cristaux noirs sont constitués par une solution solide  $\text{TeCl}^4\text{—Te}$ .

Par conséquent, à ces deux points près, les phénomènes notés ici sont comparables à ceux observés pour le système  $\text{TeBr}^4\text{—Te}$ . En particulier, la vapeur d'une composition voisine de  $\text{TeCl}^2$  est émise par des masses chauffées à  $170^\circ$ , où toutes restent solides.

Avant de chercher une interprétation générale, il convenait de chercher les conditions de formation de cette vapeur. Dans ce but, nous avons opéré comme pour le sous-bromure, en chauffant 5 tubes renfermant du tétrachlorure et du tellure diversement disposés. La chauffe a duré 17 heures  $30$  à  $93^\circ$ , température éloignée de plus de  $110^\circ$  de celle de première fusion.

Voici les résultats obtenus :

| Numéro<br>des tubes | Produit initial                            | Observations                              |
|---------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 1                   | $\text{TeCl}^4$                            | Sublimé blanc faible ( $\text{TeCl}^4$ )  |
| 2                   | Te                                         | 0                                         |
| 3                   | $\text{TeCl}^4$ et Te mélangés             | Sublimé noir abondant ( $\text{TeCl}^2$ ) |
| 4                   | $\text{TeCl}^4$ et Te séparés par du coton | Sublimé noir faible ( $\text{TeCl}^2$ )   |
| 5                   | Composition moyenne $\text{TeCl}^2$        | Sublimé noir abondant.                    |

Les conditions de formation du sous-chlorure sont donc les mêmes que celles du sous-bromure. A partir du tétrachlorure et du tellure il se forme *par action des vapeurs de tétrachlorure* sur le tellure non volatilisé. Le sous-chlorure est le plus volatil des trois constituants mis en jeu :  $\text{TeCl}^4$ ,  $\text{TeCl}^2$ , Te. Pour cette raison, on peut épuiser sensiblement dans les masses chauffées le tétrachlorure ou le tellure en excès par rapport à la formule  $\text{TeCl}^2$ . Le sous-chlorure, en se vaporisant, entraîne avec lui une certaine quantité de tétrachlorure qui a échappé à l'action réductrice du tellure, ce qui est sensible à l'analyse chimique, dans les conditions examinées antérieurement.

Lorsqu'on opère à température assez élevée pour qu'il y ait

fusion, totale ou partielle des masses, le tellure se dissout dans le tétrachlorure, et le sous-chlorure se forme alors aux dépens des deux corps intimement associés à l'état de solution.

Il peut donc prendre naissance à partir de solutions solides ou liquides de tellure et de tétrachlorure, ou simplement par action des vapeurs du second sur le premier.

*Le sous-chlorure, instable à l'état solide, est donc stable à l'état gazeux.* Ses caractères sont parallèles à ceux du sous-bromure. C'est un corps endothermique à partir du tétrachlorure et du tellure.

Cette conclusion s'impose d'après les expériences précédentes, mais il reste à interpréter les deux faits signalés plus haut, relatifs : 1° à la composition de la vapeur, un peu plus riche en chlore que  $\text{TeCl}^2$ , même pour des produits chauffés plus riches en tellure que  $\text{TeCl}^2$  ; 2° à la nature des dépôts qui sont formés dans certains cas de cristaux blancs de tétrachlorure et de cristaux noirs.

Examinons d'abord ce dernier point.

1° *Modification des produits déposés.* — Les dépôts, même de composition moyenne  $\text{TeCl}^2$ , ne sont donc pas homogènes et le fait est à rapprocher de la transformation observée visiblement dans les expériences à 170° et 210°, où les masses chauffées, non fondues, mais non encore sublimées, ont subi une transformation analogue.

Cherchons à comprendre ces faits :

En premier lieu, nous pouvons observer que dans les deux cas, il y a *recuit*.

Il est bien connu, et nous avons eu à l'observer nous-même, que des solutions solides à composition variable ayant cristallisé dans une masse en refroidissement lent, se présentent à la métallographie comme non homogènes, après attaque. Un recuit suffisant rend l'ensemble homogène. C'est ce que l'on observe pour des produits non volatils et considérés en masse. Il y a, dans ce cas, DIFFUSION A L'ÉTAT SOLIDE.

Dans le cas présent, les produits sont *volatils et pulvérisés*. Il se produit par le recuit une concentration de tellure dans certains cristaux et syncrystallisation, tandis que d'autres cristaux sont absolument libérés de cet élément, et comprennent du tétrachlorure parfaitement incolore et pur. On peut considérer qu'il y a dans ce cas DIFFUSION PAR L'INTERMÉDIAIRE D'UNE VAPEUR, dans un

*espace inégalement chauffé*, cette vapeur étant celle du sous-chlorure. Il y a en somme distillation d'un point chaud vers un point moins chaud.

La vapeur  $\text{TeCl}_2$ , étant produite à une température  $T$  doit nécessairement y être en équilibre avec ses produits de décomposition. Refroidie, elle se décompose en partie comme le veut sa nature endothermique. Il se produit à ses dépens du tétrachlorure et du tellure. Ceux-ci se déposent lentement en donnant d'abord des cristaux de tétrachlorure pur, puis des cristaux mixtes de tétrachlorure et de tellure, qui sont les cristaux noirs signalés plus haut (1).

Ces cristaux noirs ont en effet une composition variable de 13 à 16 % de chlore, dans des expériences différentes. Voici quelques chiffres précis obtenus en vaporisant dans les conditions indiquées, traitant le distillat par l'éther qui dissout les cristaux blancs de tétrachlorure et est sans action sensible, dans un temps court, sur les cristaux noirs.

| Numéro<br>d'ordre | Composition<br>du produit initial<br>chauffé | Température<br>de<br>chauffe | Durée | Composition<br>des cristaux noirs<br>chlore % |
|-------------------|----------------------------------------------|------------------------------|-------|-----------------------------------------------|
| 1                 | 9,74                                         | 170°-180°                    | 40 hs | 14                                            |
| 2                 | 12,18                                        | 170°-180°                    | 40 hs | 13,07                                         |
| 3                 | 15,40                                        | 180°                         | 70 hs | 15,12                                         |
|                   | { cristaux noirs<br>de l'expérience 3. }     |                              |       |                                               |
| 4                 | 22                                           | 170°-180°                    | 64 hs | 15,94                                         |
| 5                 | 35,67 ( $\text{TeCl}_2$ )                    | 170°-180°                    | »     | 15,4                                          |
| 6                 | 37,36                                        | 170°                         | 20 hs | 15,4                                          |
|                   |                                              | 170°-180°                    | 20 hs | 15,5                                          |
|                   |                                              | 150°                         | 40 hs | 16,16                                         |

La variabilité de composition est évidente. De plus, l'essai 3 est particulièrement suggestif. On a chauffé 0 gr. 3028 de cristaux noirs, venant de l'essai 5. Ils ont fourni une vapeur (0 gr. 1260) de composition moyenne 37 % de chlore, qui s'est déposée

---

(1) On peut se demander alors pourquoi le tellure adopte pour cette syncristallisation, certains cristaux plutôt que d'autres. Il est possible, sans qu'une preuve expérimentale de cette hypothèse soit apportée ici, qu'il existe dans cette vapeur deux formes moléculaires différentes de tétrachlorure, qui prennent séparément l'état solide, et dont l'une seulement est isomorphe avec le tellure.

en cristaux blancs et cristaux noirs à 15,12 % de chlore. Le résidu renfermait 98, 49 % de tellure.

Ces cristaux noirs, dont la composition varie avec les conditions de formation, ne peuvent donc être considérés que comme des mélanges de tellure et de tétrachlorure.

L'explication précédente du dépôt mixte  $\text{TeCl}^4$  — cristaux noirs s'applique évidemment au cas où, dans le dépôt de la vapeur de sous-bromure, il se forme de même un dépôt mixte, comme nous l'avons signalé.

2° *Composition anormale des vapeurs.* — Cette modification sous l'influence du chauffage de la structure des produits étudiés permet d'expliquer que la teneur en chlore de la vapeur puisse être plus élevée que celle de  $\text{TeCl}^2$ , même quand le produit chauffé renferme plus de tellure que  $\text{TeCl}^2$ . C'est en effet la composition des cristaux noirs qui paraît limiter à peu près le changement de composition de la vapeur.

Lorsque la modification précédente des masses chauffées s'est effectuée sur place, le produit comporte des cristaux noirs et des cristaux de tétrachlorure; tout le tétrachlorure n'est plus engagé en solution solide, et par suite la vapeur qui se forme en renferme à l'état libre des proportions variables et assez élevées.

*Etude du sous-chlorure vrai.* — Les procédés d'obtention décrits antérieurement pour le sous-bromure vrai s'appliquent au sous-chlorure vrai: on peut le préparer par trempe des vapeurs ou par réduction ménagée de la solution étherée de tétrachlorure sous l'influence de la lumière. Le sous-chlorure est soluble dans l'éther anhydre qu'il colore en brun. Il précipite par refroidissement de cette solution à  $-80^\circ$  en un précipité brun qui a la composition  $\text{TeCl}^2$  (Chlore: 35,2 % — Tellure: 64,4 %).

Ce corps est entièrement soluble dans l'éther anhydre. Sa solution est instable et laisse déposer lentement du tellure en se chargeant de tétrachlorure.

Le corps précédent est extrêmement déliquescent.. Au contact d'une trace d'eau, il se transforme en une solution solide  $\text{Te-TeCl}^4$  qui n'est plus entièrement soluble dans l'éther, tous caractères observés pour le sous-bromure.

De même le sous-chlorure se présente comme un composé non

saturé. En solution étherée il absorbe le brome et l'iode pour donner des composés qui présentent tous les caractères d'un chlorobromure et d'un chloriodure de tellure, corps assez solubles dans l'éther. Nous n'avons pas encore réussi à isoler ces composés, difficiles à séparer du tétrachlorure qui les accompagne dans la solution étherée.

---

## CHAPITRE VI

### APPLICATION A L'ÉTUDE ANALYTIQUE DE LA VAPORISATION

L'étude précédente nous a montré que, pour réaliser l'étude méthodique d'un système chimique, il peut être nécessaire d'adjoindre à l'analyse thermique l'étude analytique de la vaporisation, quand celle-ci est réalisable.

L'analyse thermique permet d'étudier les conditions d'équilibre à l'état solide : elle met en évidence des composés exothermiques stables à cet état, mais d'autre part, la possibilité de réactions endothermiques à l'état liquide ou gazeux entre les corps mis en évidence à l'état solide, liquéfiés ou vaporisés, rend nécessaire une étude complète des vapeurs émises.

Cette étude peut se faire par la technique que nous avons adoptée, applicable surtout au cas des corps qui sont solides à la température ordinaire. Le principe est d'étudier la vaporisation, dans des conditions variées, de mélanges solides de *constitution* connue, ou de mélanges liquides. Si les vapeurs émises sont complexes, on se place dans des conditions telles qu'elles puissent se déposer en se fractionnant, c'est-à-dire en séparant leurs constituants. Nous résumerons cette technique, pour en montrer les différentes conditions d'application, ce qui nous permettra d'avoir une vue d'ensemble sur nos résultats.

Des masses cristallines, provenant des déterminations thermiques, ayant été fondues et refroidies très lentement avec agitation, donc *de composition et de constitution bien connues*, sont pulvérisées finement au mortier d'agate et tamisées au tamis de soie n° 50 par exemple, de façon que les grains soient de grosseurs comparables. On place dans des tubes fermés à une extrémité un poids donné de chaque produit (2 gr. environ), poids à

peu près le même pour tous les tubes, on fait le vide et on scelle.

Si les produits sont hygroscopiques, ce qui rend impossible leur pulvérisation, on opère comme nous l'avons fait dans l'étude des chlorures. On les chauffe dans un flacon sec et fermé, vers  $100^{\circ}$ , si cette température ne doit pas les altérer, et on les introduit très rapidement dans les tubes chauffés eux-mêmes. On les pulvérise dans les tubes par concassage à l'aide d'un agitateur. Tout tamisage est alors impossible.

Il importe, pour que la courbe des vitesses de vaporisation qui sera déterminée ait un sens, que le vide soit exactement fait dans les tubes. La pression influe considérablement en effet sur cette vitesse. Si les produits sont très hygroscopiques, il y a toujours des traces d'eau fixées. Si l'eau, agissant sur l'un des corps ( $\text{TeCl}_4$  par exemple) peut donner un gaz ( $\text{HCl}$ ), la présence de quantités variables de ce gaz crée une pression et influe sur la courbe de vitesse la rendant sans valeur. On peut en tracer une qui a cependant une signification en poussant à fond une expérience à température élevée. L'influence de la pression s'atténue en effet dans ces conditions.

Les tubes scellés groupés par séries sont placés dans un bloc d'aluminium comme l'indique la figure, et chauffés dans un four électrique préalablement porté à une température bien réglée.

Plusieurs séries d'expériences sont faites à diverses températures, et on peut aussi faire des observations, en fonction de la durée de l'essai. Il est intéressant de pousser au moins l'une des expériences jusqu'à ce que le contenu de l'un des tubes soit volatilisé.

On étudie finalement les résidus et les différents sublimés, comme proportion et composition. On détermine ainsi les courbes de composition moyenne de la vapeur et celles de vitesse moyenne de vaporisation.

La vaporisation peut se réaliser suivant deux modes différents :

1° Quand le four est vertical ou légèrement oblique, les sublimés se recuisent sous l'influence de l'air chaud qui monte du four : si la vapeur renferme un composé endothermique, celui-ci peut être détruit. La composition moyenne reste alors la même, — elle peut correspondre à un composé défini, mais le produit ne renferme que les produits de décomposition de ce dernier.

2° Quand le four est horizontal, le sublimé se dépose dans des parties plus froides que précédemment. S'il y a recuit, ce n'est que beaucoup plus lentement. En distillant à température élevée et par conséquent rapidement, on peut obtenir le composé endothermique, soit seul, soit partiellement décomposé.

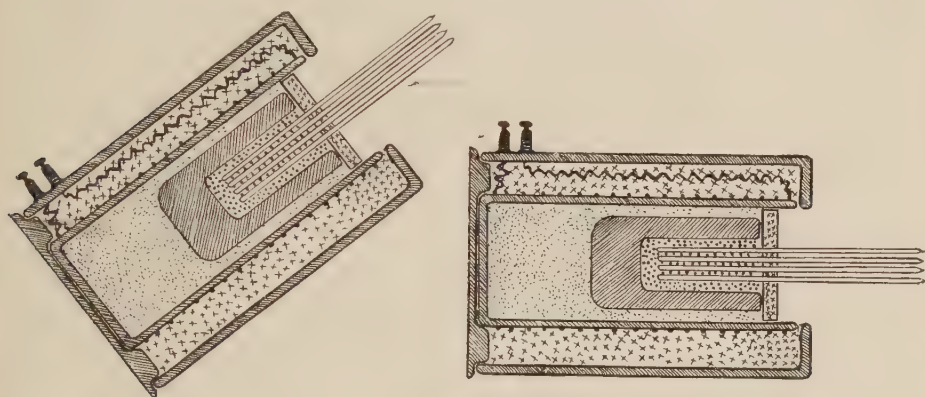


Fig. 21.

Relativement aux constantes de vaporisation, nous avons pu, dans l'application, observer la possibilité de 3 cas bien distincts, par l'étude des systèmes  $\text{TeI}^4\text{—Te}$ ,  $\text{TeBr}^4\text{—Te}$ ,  $\text{TeCl}^4\text{—Te}$ . Les courbes thermiques sont ici comparables dans les trois cas, et les deux corps mis en évidence à l'état solide ne s'y associent qu'en formant des solutions solides : la constitution des masses chauffées est donc du même ordre dans les exemples envisagés. Nous don-

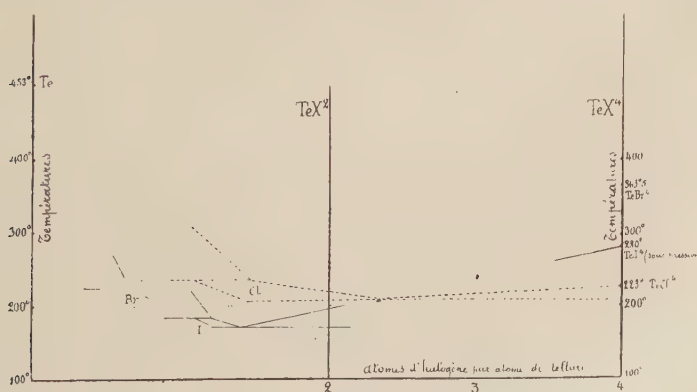


Fig. 22.

nous ci-dessous une courbe d'ensemble où sont superposés les résultats des trois séries d'expériences. Cette courbe indique la position des températures caractéristiques observées (points de transition et d'eutexie), par rapport aux composés possibles. Dans tous les cas, un seul composé apparaît :  $\text{TeX}^4$ .

Les trois ordres de faits observés dans la vaporisation sont les suivants :

1° Il n'y a pas de composé intermédiaire (système  $\text{TeI}^4\text{—Te}$ ). Les courbes de vitesse de vaporisation, et celles relatives à la composition des vapeurs émises présentent des points anguleux aux points caractéristiques de la courbe thermique (point d'eutexie, point de transition).

2° Il y a un composé intermédiaire (systèmes  $\text{TeBr}^4\text{—Te}$  et  $\text{TeCl}^4\text{—Te}$ ). La courbe des vitesses de vaporisation présente un maximum au voisinage du point correspondant à la composition de ce composé intermédiaire. Le maximum est un peu reporté vers celui des corps de base qui est le plus volatil ( $\text{TeBr}^4$ ,  $\text{TeCl}^4$ ).

La composition moyenne de la vapeur est celle du composé intermédiaire, mais seulement pour certaines compositions des mélanges chauffés. La courbe exprimant la composition de la vapeur en fonction de celle des masses chauffées présente un point anguleux. Celui-ci peut occuper deux positions différentes :

A. — Au voisinage du point correspondant à la composition du composé intermédiaire, et un peu reporté vers celui des corps de base qui est le plus volatil ( $\text{TeBr}^4\text{ — Te}$ ).

B. — S'il y a recristallisation des masses chauffées selon le mécanisme observé pour le système  $\text{TeCl}^4\text{—Te}$ , au voisinage du point correspondant à la composition de l'un des produits résultant de cette recristallisation.

Dans certaines conditions, on peut donc obtenir par le refroidissement lent des vapeurs, ou par leur trempe, deux produits de même composition centésimale et de propriétés différentes. Nous avons montré, à propos du système  $\text{TeBr}^4\text{—Te}$  comment ce fait important se rapportait à des cas d'allotropie apparente.

La complexité et la variété des phénomènes possibles montrent la nécessité de réaliser très méthodiquement l'étude de la vaporisation. On peut tirer la règle suivante relative à la composition des vapeurs émises :

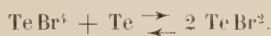
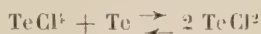
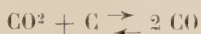
« Lorsque dans un système chimique binaire en équilibre à l'état solide, il peut y avoir réaction endothermique entre les deux corps de base, la vapeur émise peut avoir la composition du composé intermédiaire ou cette même composition enrichie de celui des deux corps de base qui est le plus volatil. »

Dans les deux cas étudiés ici où l'on a constaté la formation de tels composés intermédiaires, ceux-ci sont plus volatils que les corps qui leur donnent naissance.

De plus, au point de vue thermique, la formation des composés intermédiaires étant nécessairement endothermique, il s'ensuit que la saturation par les halogènes Cl et Br des deux premières valences du tellure dégage moins de chaleur que celle des deux dernières.

Il y a là une particularité, l'inverse étant en général observé en chimie.

Toutefois des exemples semblables peuvent être cités, et par exemple, on peut faire remarquer que les conditions réalisées ici sont comparables par de nombreux points à celles qui fournissent l'oxyde de carbone par action du gaz carbonique sur le charbon.



Les analogies portent sur la valence de l'élément principal (tétravalent), la formation d'un corps ( $\text{CO}$ ,  $\text{TeCl}^2$  ou  $\text{TeBr}^2$ ) plus volatil, par action d'un gaz ( $\text{CO}^2$ ,  $\text{TeCl}^4$  ou  $\text{TeBr}^4$ ) sur l'élément solide et non volatil (C ou Te). Les conditions de stabilité de  $\text{CO}$ ,  $\text{TeCl}^2$ ,  $\text{TeBr}^2$  sont comparables: tous trois sont endothermiques dans les équations d'équilibre ci-dessus.

En ce qui concerne les chaleurs de réaction, on sait que la saturation par l'oxygène des deux premières valences du carbone dégage moins de chaleur (26, 1 Cal.) (1) que la saturation des deux dernières (68,2 Cal.). Le même fait doit se retrouver pour le tellure.

Enfin, la même relation entre la valence, l'instabilité à la température ordinaire et le caractère non saturé se retrouve pour

---

(1) M. BERTHELOT, *C. R.* 116. 1333. 1893.

l'oxyde de carbone, le sous-chlorure et le sous-bromure de tellure. Elle est seulement plus facilement étudiée pour le premier, qui est un gaz, très éloigné de sa zone de stabilité, et par conséquent métastable.

La plus grande volatilité de ces composés intermédiaires particuliers, leur chaleur de formation sont, avec les caractères précédents, des propriétés liées, dont la connaissance peut servir à rechercher si la chimie ne comporte pas d'autres exemples du même ordre.

---

## CONCLUSIONS

---

Les recherches que nous venons de rapporter nous ont conduit aux conclusions suivantes :

1° Nous avons défini les conditions d'obtention du tellure dans un très grand état de pureté.

2° Au point de vue de l'allotropie du tellure, nous n'avons observé aucune transformation réversible. Les variations, très faibles, de la densité par chauffage dans le vide du tellure cristallisé, sont toujours de même sens et irréversibles. La « théorie de l'allotropie dynamique » de Cohen et Kröner est ainsi infirmée.

3° Le tellure amorphe donne par voie exothermique et irréversible le tellure cristallisé, ce qui est contraire aux conclusions de Berthelot et Fabre.

4° Le sous-iodure de tellure n'a pu être obtenu ni entrevu par aucune méthode, ni à l'état solide, ni à l'état liquide, ni à l'état gazeux.

5° Le tétraiodure a pu être préparé par une méthode nouvelle, dans un très grand état de pureté. De nombreuses propriétés jusqu'ici non déterminées ont été étudiées.

6° Le sous-bromure et le sous-chlorure sont, contrairement au sous-iodure, des corps bien définis, mais en réalité très différents des produits décrits comme tels. Ils n'ont de stabilité qu'à l'état gazeux ou dissous, et en équilibre avec leurs produits de décomposition  $\text{Te—TeCl}_4$  ou  $\text{Te—TeBr}_4$ . A l'état solide, ils

se dissocient en un mélange de tellure et de tétrabromure ou de tétrachlorure, formant entre eux des solutions solides.

Quoique instables à l'état solide, le sous-bromure et le sous-chlorure ont pu être observés à cet état et leurs caractères chimiques ont pu être déterminés. Nous nous sommes efforcé de tirer toutes les conséquences théoriques que comportait la nature particulière de ces curieux composés.

7° Nous avons pu isoler et analyser un bromiodure de tellure, composé d'addition de l'iode et du sous-bromure. Nous avons entrevu de même un chlorobromure et un chloroiodure qu'il ne nous a pas été possible jusqu'ici d'isoler à l'état de pureté.

8° Tous les résultats relatifs à l'étude des dérivés halogénés du tellure ont été obtenus par la mise en œuvre, à côté de l'analyse thermique, d'une méthode permettant de réaliser l'étude analytique de la vaporisation, c'est-à-dire d'étudier les vapeurs émises par des mélanges solides de constitution connue, et d'obtenir une séparation des divers constituants de ces vapeurs.

\* Cette méthode est susceptible d'être appliquée à d'autres cas : nous en avons montré avec détails les conditions de réalisation.

# TABLE DES MATIÈRES

---

|                   |   |
|-------------------|---|
| INTRODUCTION..... | I |
|-------------------|---|

## PREMIÈRE PARTIE

### Le tellure.

|                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------|----|
| I. — Préparation du tellure pur.....                         | 5  |
| Dosage du tellure.....                                       | 13 |
| II. — Contribution à l'étude de l'allotropie du tellure..... | 15 |
| Historique.....                                              | 15 |
| Point de fusion et point de transformation.....              | 16 |
| Densité.....                                                 | 20 |
| Détermination.....                                           | 22 |
| Influence de la température.....                             | 26 |
| Tellure amorphe.....                                         | 30 |
| Résumé.....                                                  | 34 |

## DEUXIÈME PARTIE

### Les sels halogénés du tellure.

|                                                  |    |
|--------------------------------------------------|----|
| III. — Iodures de tellure.                       |    |
| Historique : Sous-iodure $\text{Tel}^2$ .....    | 39 |
| Tétraiodure $\text{Tel}^4$ .....                 | 41 |
| Hexaiodure $\text{Tel}^6$ (?).....               | 42 |
| Étude du sous-iodure de Berzélius :              |    |
| 1° Analyse thermique et métallographie.....      | 42 |
| 2° Étude de la vaporisation.....                 | 53 |
| Étude du tétraiodure de tellure.....             | 60 |
| IV. — Bromures de tellure.                       |    |
| Historique : Sous-bromure $\text{Te Br}^2$ ..... | 68 |
| Tétrabromure $\text{Te Br}^4$ .....              | 69 |
| Étude du sous-bromure :                          |    |
| 1° Analyse thermique et métallographie.....      | 70 |
| 2° Étude de la vaporisation.....                 | 73 |
| 3° Étude du sous-bromure vrai.....               | 79 |

|                                                       |     |
|-------------------------------------------------------|-----|
| V. — Chlorures de telluré.                            |     |
| Historique : Sous-chlorure $\text{Te Cl}^2$ .....     | 87  |
| Tétrachlorure $\text{Te Cl}^4$ .....                  | 90  |
| Étude du sous-chlorure .....                          | 90  |
| 1° Analyse thermique .....                            | 92  |
| 2° Étude de la vaporisation .....                     | 97  |
| VI. — Sur l'étude analytique de la vaporisation ..... | 103 |
| CONCLUSIONS GÉNÉRALES .....                           | 111 |

---

# DEUXIÈME THÈSE

---

## PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

---

Les isotopes.

*Vu et approuvé :*

Paris, le 1<sup>er</sup> mai 1922.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

M. MOLLIARD

*Vu et permis d'imprimer :*

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS

P. APPELL





